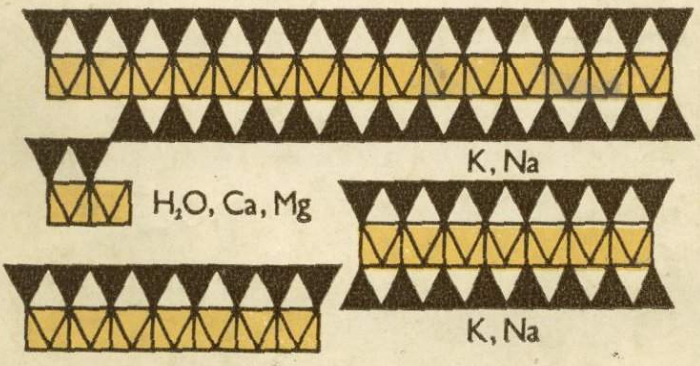
В. А. Франк-Каменецкий,
Н. В. Котов, Э. А. Гойло

ТРАНСФОРМАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

при повышенных p–T-параметрах



Недра

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. А. А. ЖДАНОВА
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЗЕМНОЙ КОРЫ

В. А. Франк-Каменецкий,
Н. В. Котов, Э. А. Гойло

ТРАНСФОРМАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

при повышенных p — T-параметрах

4133

ЛЕНИНГРАД «НЕДРА» ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1983

АН Арм. ССР

УДК 549.6:551.25

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных *p — T*-параметрах.— Л.: Недра, 1983.— 151 с. (М-во высш. и средн. спец. образования РСФСР. Ленингр. гос. ун-т. Науч.-исслед. ин-т земн. коры).

Приведены данные рентгеновского и электронно-микроскопического изучения синтетических продуктов, полученных в условиях высоких давлений и температур при гидротермальном воздействии на двух- и трехэтажные слоистые и слоисто-ленточные силикаты: каолиновые минералы, монтмориллониты, сепиолит, палыгорскит и др. Установлены последовательности стадийных фазовых преобразований исходных материалов в монтмориллониты с разной степенью Al — Si-замещений, в упорядоченные и неупорядоченные смешаннослойные фазы, слюды, хлориты и полевые шпаты. Освещены структурно-кристаллохимические особенности фазовых преобразований (политипизм, изоморфизм, слоевая упорядоченность, смешаннослойность) от исходных к промежуточным и конечным продуктам. Рассмотрены модели трансформационных реакций, протекающих без полного разрушения исходных кристаллических структур с существенным наследованием новообразованиями слоев, тетра- и октаэдрических сеток или их отдельных структурных фрагментов. Предложены термодинамические модели процессов фазовых преобразований в зонах ката- и метагенеза осадочных пород.

Книга рассчитана на минералогов, геохимиков, литологов; она может быть полезна аспирантам и студентам геологических специальностей, а также работникам рентгеновских и литологических лабораторий.

Табл. 11, ил. 51, список лит. 46 назв.

Ф $\frac{1904020000-324}{043(01)-83}$ свод. пл. подписных изд. 1983 г.

© Издательство «Недра», 1983

ПРЕДИСЛОВИЕ

В Советском Союзе и за рубежом всесторонне изучаются широко распространенные в почвенных и осадочных отложениях земной коры минералы глин — ценное сырье для многих отраслей промышленности. Дефектность строения, тонкодисперсность, полиминеральность состава, широкое проявление изоморфизма и полиморфизма затрудняют исследование глин, и долгое время определение входящих в глины минералов было весьма непростым делом. Внедрение в минералогию глин дифракционных методов исследования (рентгеновского, а позднее электронографического) внесло ясность в данные о структурах глин и позволило систематизировать их типы на кристаллохимической основе [11, 30 и др.]. Изучение структурных особенностей глинистых минералов выявило в них общность строительных единиц: (Si, Al) — O тетраэдрических и (Al, Mg, Fe) — (O, OH) октаэдрических сеток. Различия касаются числа таких сеток и способа их сочленения в слои, а также пространственного расположения смежных слоев.

Структурные мотивы и характер изоморфизма в минералах глин обусловливают дифференцированную прочность их структур, что при изменении термодинамических условий способствует нарушению последовательности чередования слоев с образованием дефектных построек и новых структурных конфигураций. Это обстоятельство наряду с широким участием глинистых минералов в процессах осадкообразования, эпигенеза, начального метаморфизма, гидротермального изменения пород выдвигает их в качестве типоморфных индикаторов при геологических исследованиях [34, 35 и др.]. Кристаллохимический подход к изучению фазовых ансамблей [8, 15,16, 22, 42, 43] позволяет при этом рассматривать глины не как абстрактные химические соединения, особенности их строения непосредственно связываются с условиями образования и дальнейшего преобразования. Вскрытие условий таких процессов имеет большое значение для стратиграфического расчленения немых осадочных пород, для прогнозов скважин на нефть, газ и другие полезные ископаемые. Однако изучение изменений тонких структурных черт глинистых минералов (изоморфизм, полиморфизм, политипизм, структурная разупорядоченность и др.) в условиях минерализованных сред, повышенных температур и давлений требует рассмотрения влияния главных факторов вне их взаимосвязи друг с другом. На основании только природных наблюдений это практиче-

ски невозможно сделать, и поэтому существенное значение приобретает моделирование природных процессов.

Физико-химическая интерпретация фазовых ассоциаций, выявленных на полевом материале, чаще всего базируется на экспериментах по синтезу фаз из коллоидного или стеклообразного состояния [Рой Р., Осборн Е. Ф., 1954; Нельсон Б. В., Рой Р., 1958], что отвечает в природе полной деструкции первичных исходных фаз. Однако в природе наряду с таким синтезом активно проявляются трансформационные процессы, которые проходят преимущественно в твердой фазе. За последние годы интерес к таким реакциям значительно возрос. Установлено, что реакции окисления, восстановления, гидратации, дегидратации, а также многие высокотемпературные фазовые превращения, идущие в газовых средах, по своей природе трансформационны [Бриндли Г. В., Накахира М., 1959; Глассер Л. и др., 1962; Тоуб М., 1975].

Малоизученными остаются широко распространенные в природе твердофазовые реакции с участием паров воды, хотя еще в конце XIX — начале XX века при исследовании природных преобразований в алюмосиликатах В. И. Вернадским [5] и А. Е. Ферсманом [29] была выдвинута идея общности их строения, предполагающая трансформационный механизм выветривания полевых шпатов и изменения ряда других минералов. В настоящее время Ж. Лука [40], Ж. Милло [22], А. Г. Коссовская [15], В. Д. Шутов [35], Е. Г. Куковский [18] рассматривают с трансформационных позиций некоторые природные процессы преобразования силикатов, связанные главным образом с изменением природы их межслоевого пространства.

Экспериментальные исследования кристаллохимических критериев трансформационного механизма образования и преобразования глин наряду с классическими экспериментами по синтезу фаз из коллоидных продуктов должны способствовать более надежному выявлению условий генезиса минералов глин и миграции вещества в природных системах.

В настоящей книге излагаются результаты экспериментальных воздействий различных типов давления: квазигидростатического, стрессового и гидростатического, температуры, чистых водных и минерализованных растворов при повышенных p — T-параметрах на превращения важнейших представителей минералов глин и Al — Si-гелей. При выборе условий опытов принимались во внимание особенности кристаллохимического строения исходных материалов и их распространенность; учитывалось также, что ко времени эпигенеза и начального метаморфизма многие минералы глин были уже созданы предыдущими процессами син- и диагенеза [13, 20 и др.]. При погружении осадочных пород эти образования подвергаются действию повышенных температур до 100—400° С и давлений до 3—4 кбар, часто в условиях минерализованных поровых растворов, состав которых по данным гидрохимических исследований [3; Ходьков А. Е., Валуконис Г. Ю. , 1963; Посохов Е. В., 1969; Самарина В. С., 1977] представлен главным образом ионами Na, Ca, Mg, K, SO_4, CO_3, Cl. В такой геологической ситуации осуществляются различные превращения глинистых минералов; кристаллохимическое изучение этих минералов в связи

с конкретными условиями, моделирующими обстановку эпигенеза и начального метаморфизма, и является целью настоящей работы.

В связи с постановкой проблемы наметились и три главные задачи исследования: 1) выявление типов реакций, происходящих при гидротермальных преобразованиях главных диоктаэдрических минералов глин в условиях повышенных p — T-параметров, типичных для областей ката- и метагенеза; 2) изучение главных черт структурного механизма этих реакций; 3) исследование возможности применения методов термодинамики для расчета выявленных реакций и выполнение на этой основе корректного сопоставления реакций с аналогичными природными преобразованиями.

Работа по указанной тематике проводилась авторами с 1962 г. в содружестве с сотрудниками кафедр геологического факультета и Научно-исследовательского института земной коры Ленинградского государственного университета (НИИЗК ЛГУ). Для ее выполнения в НИИЗК ЛГУ было спроектировано и пущено в эксплуатацию несколько типов установок для исследований при гидростатическом давлении p_{H_2O} до 25 кбар и T до 850° С, проведено около 3000 опытов с сопутствующим контролем результатов структурными методами (рентгеновская дифрактометрия, электронная микроскопия с микродифракцией, ИК-спектроскопия).

В выполнении этой работы в разное время принимали участие аспиранты и студенты кафедры кристаллографии ЛГУ Г. Н. Клочкова, А. Н. Томашенко, Нгуен Тат Чам, Л. П. Кокорина, А. А. Рюмин, Е. Н. Котельникова, сотрудники ВСЕГЕИ В. А. Шитов, К. С. Мищенко. Ее результаты обсуждались с Н. В. Беловым, В. Б. Татарским, Н. В. Логвиненко, А. Г. Коссовской, В. Д. Шутовым, В. А. Дрицем, Б. А. Сахаровым, В. И. Муравьевым, Е. Г. Куковским, Б. Б. Звягиным, С. В. Соболевой, Ю. С. Дьяконовым. Все эти годы авторы пользовались дружеской поддержкой и помощью сотрудников рентгеновских лабораторий кафедры кристаллографии ЛГУ и ВСЕГЕИ, кафедр петрографии, литологии и морской геологии, химической лаборатории НИИЗК. Большую помощь в проведении и оформлении исследований оказали В. Н. Биндуль, И. М. Пискижов, Н. Н. Копейкин, В. Б. Трофимов, В. Е. Седова, Г. В. Сидорова, Г. И. Лесюк. Авторы выражают всем перечисленным товарищам свою искреннюю благодарность.

УСЛОВИЯ ПОСТДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭТИХ ПРОЦЕССОВ

ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ В ОБЛАСТЯХ ПОСТДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Геологической обстановке в областях проявления процессов постдиагенетических изменений осадков посвящены многие специальные исследования [13, 20 и др.]. В этих работах анализируются стратиграфия и возраст подвергающихся изменениям пород, тектонический режим, литологические особенности толщ, состав осадков, их важнейшие структурные черты, степень унаследованности от предыдущих процессов син- и диагенеза, связь с полезными ископаемыми и т. д. Результаты разработки этих проблем представляют большой интерес для настоящего исследования, так как позволяют обоснованно подойти к выбору параметров модельных экспериментов.

Особое значение приобретает освещение наиболее общих и типичных черт геологии областей ката- и метагенеза, выявляемых на основе данных по конкретным регионам. Сопоставление таких данных для территории СССР на Русской и Западно-Сибирской равнинах, в пределах Донецкого, Печорского и Карагандинского угольных бассейнов, Западно-Уральского предгорного прогиба, складчатых областей Кавказа, Урала, Тянь-Шаня и Памира, а также для территории ряда зарубежных стран приводит к заключению, что обстановка в перечисленных регионах* существенно различалась по ряду важнейших признаков: 1) степени проявления складчатых деформаций в осадках и их дислоцированности в целом; 2) глубине погружения осадков; 3) продолжительности процессов изменения осадков на соответствующих глубинных уровнях; 4) вариациям состава толщ и степени их химико-минералогической однородности; 5) наличию или отсутствию связей с метаморфическими зонами; 6) характеру и степени минерализации межпоровых природных вод.

Как показано в исследованиях по конкретным регионам, степень проявления складчатых деформаций в постдиагенетически изменяющихся осадках существенно влияет на переработку минералов, образовавшихся на ранних этапах син- и диагенеза. В этом отношении резко различаются осадки покровов платформ и осадки складчатых сооружений. Покровы платформ с характерными брахиструктурами — синеклизами и антиклизами, размах крыльев которых достигает сотен километров, а углы падения

---

* Подробное освещение геологии отдельных регионов выходит за рамки настоящего исследования. Примеры обобщений по регионам с привлечением картографического материала есть в сводках Н. В. Логвиненко [20], Ж. Милло [22] и др.

остаются в пределах первого десятка градусов, в целом сложены гораздо менее измененными осадками, чем одновозрастные и сходные по составу и глубине залегания породы складчатых сооружений. В пределах платформ даже на глубинах 1—2 км, *как правило*, сохраняются реликтовые обломочные минералы: слюды, полевые шпаты, пироксены, амфиболы; иногда здесь отчетливо проявлены почти не затронутые наложенными процессами пелитовые, алевритовые, псаммитовые и прочие структуры пород. *Пелитовые осадки* сохраняют присущую слагающим их глинистым минералам способность размокать в воде и образовывать взвеси. Осадки складчатых сооружений в пределах типичных линейных складчатых структур, осложненных дизъюнктивными нарушениями, при прочих равных условиях (возраст, глубина залегания, химический и минеральный состав) изменены в большей степени. Они раньше и интенсивнее подвергаются литификации, приобретают характерные коррозионные, инкорпорационные, регенерационные, бластовые структуры и преобразуются в сланцы, песчаники, метаконгломераты и другие типы ката- и метагенетически измененных пород.

Разными авторами выдвигаются разные соображения о причинах постдигенетических изменений осадков на платформах и в складчатых областях, о вкладе факторов ката- и метагенеза в эти изменения. Однако большинство исследователей предполагают, что температура и стресс являются ведущими причинами таких различий в преобразовании осадков. Так, А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов [1957] пишут: «При изучении мощных *осадочных* толщ геосинклинальных областей в них удается выявить в направлении сверху вниз ряд зон, охарактеризованных определенными комплексами минеральных новообразований и определенными типами структур и текстур пород. Образование этих зон связано с возрастанием температур и давлений, которые испытывают осадочные породы, погруженные на значительную глубину, а также с явлениями стресса, особенно эффективного при интенсивных проявлениях складчатости».

Литолого-петрографическое изучение пород, подвергшихся стрессу, показывает, что целесообразно различать прямое и опосредованное действие стресса. Прямое — это действие стресса, которое, как и всякое давление, увеличивает плотность материала, вследствие чего возрастает его способность к химическому взаимодействию. Опосредованное (косвенное) обусловливает трансляции в структурах силикатов, повышая поверхностную энергию частиц, способствует межпакетным смещениям в структурах слоистых силикатов, образованию местных неоднородностей в породах, куда выжимаются химически реакционные минерализованные растворы. Это приводит к реализации таких химических реакций и минеральных преобразований, которые при отсутствии стресса остались бы только потенциально возможными, и сокращает время достижения химических равновесий. Судя по литолого-петрографическим наблюдениям геологическая значимость опосредованного действия стресса представляется особенно важной, выявляется одна из причин большей степени переработки осадков в складчатых сооружениях. В связи с этим *моделированию* преобразований глин под влиянием стресса нами уделялось особое внимание.

Глубина погружения осадков в регионах, где проявлены процессы ката- и метагенеза, как это следует из наблюдений по конкретным регионам, достигала нескольких километров. Мощность пород складчатых сооружений Донецкого бассейна составляет 10—12 км [13, 20], Западно-Верхоянского прогиба — 11 км [Коссовская А. Г., Шутов В. Д., 1957], в центральных частях Русской платформы достигает 8 км, а мощность мезозоя Западно-Сибирской низменности равна 3 км [Перозио Г. Н., 1960]. Эти цифры свидетельствуют, что с глубиной в зонах постдиагенетических изменений пород можно ожидать повышения давления нагрузки до 3—4 кбар, а температуры до 200—300° С. Наблюдения над структурными и текстурными особенностями пород, изучение их общей пористости, измерения температуры в скважинах дают убедительные доказательства повышения p — T-параметров в глубинных частях зон ката- и метагенеза.

Так, В. Д. Шутовым [1962] в палеозойских и рифейских отложениях Пачелмского прогиба (юго-восточная окраина Русской платформы) на глубине 1500 м отмечаются характерные структуры гравитационно-направленной коррозии. Они отличаются присутствием ориентированных прослоев новообразованной гидрослюды, «между которыми зажаты извилисто-изъеденные, сильно уплощенные зерна кварца, иногда образующие характерные лентовидные цепочки и прослойки, которые напоминают сегрегационные полоски метаморфизованных пород». В. Д. Шутов [1969] пишет: «Структуры гравитационно-направленной коррозии имеют то значение, что хорошо подчеркивают действие нагрузки лежащих выше пород.... Частным случаем гравитационно-направленной коррозии является процесс микростилолитизации». По данным Н. В. Логвиненко [20], А. В. Копелиовича, А. Г. Коссовской и В. Д. Шутова [1962] и других исследователей, структуры эпигенетически измененных пород в складчатых областях в целом отличаются от структур аналогичных пород на платформах. «В геосинклинальных областях к конформационно-регенерационным процессам, характерным для верхних частей зоны, добавляется и собственно бластическое разрастание обломочных зерен, приводящее к развитию в породах сложных лапчато-зазубренных сопряжений между новообразованными оболочками зерен. Возникают сложные мозаично-бластические сливные структуры» [Копелиович А. В. и др., 1961].

Сходство структурных особенностей пород в зонах ката- и метагенеза и в типичных зонах метаморфизма складчатых областей свидетельствует об общности причин их происхождения. Лишь в последнее время выяснилось, что для областей развития метаморфических пород явления «сверхдавления» (т. е. давления, большего, чем обусловленное только нагрузкой пород) имеют широкое распространение в связи со складчатыми деформациями, образованием надвиговых структур и пр. [Рутланд Р. У., 1967; Дюфур М. С., Котов Н. В., 1972]. Можно ожидать, что структурные различия постдиагенетически измененных пород на платформах и в складчатых областях также вызваны сверхдавлением в пределах складчатых областей. Отсюда следует, что давление в складчатых областях, оцененное только по мощности пород и их весу, может быть занижено по отношению к истинному значению.

Весьма важное наблюдение, связанное с изучением прогрессивной переработки структур пород с глубиной, касается оценки общей пористости пород от верхов зоны неизмененного глинистого вещества до низов зоны метагенеза. Достаточно полное обобщение эта проблема получила в монографии Н. В. Логвиненко [20]. Тенденция к уменьшению пористости пород с глубиной проявляется вполне отчетливо. Описывая эпигенетические преобразования пород двух районов Заволжья и Прикаспийской впадины, В. И. Муравьев [1962] приходит к выводу: «Степень уплотненности глинистых пород рассматриваемого комплекса полностью обусловлена глубинами погружения». Осредненные значения общей пористости пород, претерпевших прогрессивные постдиагенетические преобразования [20], таковы: 10—15% — ранний катагенез, 3—5% — поздний катагенез, 2—3% — ранний и поздний метагенез, <2% — региональный метаморфизм. В условиях метагенеза породы имеют свободные межзерновые промежутки, выполненные межпоровыми растворами [Энгельгардт В., 1971]. Из оценок глубинности пород и непосредственных измерений по данным бурения следует, что эти растворы сильно сжаты, их предельное давление, очевидно, должно отвечать давлению нагрузки. Учитывая, что в процессе формирования структур пород происходит их прогрессивное уплотнение, можно полагать, что в зонах ката- и метагенеза частицы в породах окружены гидротермальным минерализованным раствором. Моделированию именно такой обстановки уделялось основное внимание.

Важный вопрос, касающийся оценки связи между глубиной погружения осадков и сопряженными процессами их постдиагенетического изменения,— сохранность неизмененного глинистого цемента. Проблема обсуждалась А. В. Капелиовичем, А. Г. Коссовской, В. Д. Шутовым [1961] и др. Они показали, что в более древних отложениях неизмененный глинистый цемент сохраняется на меньших глубинах и во все меньших по мощности зонах. Граница, разделяющая зоны начального и глубинного эпигенеза, прослеживается в силурийских отложениях Русской платформы на глубинах около 1,2 км, тогда как в триасовых — на глубине около 4 км. А. Г. Коссовская отмечает, что в складчатых зонах эта граница заметно поднимается вверх, т. е. здесь, вероятно, в связи с большей дислоцированностью пород и бóльшим тепловым потоком процессы изменения глинистого цемента протекают в 1,5—2 раза быстрее. Еще выше сдвигается эта граница в молодых вулканических областях. Например, на Камчатке [Набоко С. И., 1963], в районе Паужетского термального поля, при отсутствии прямой связи с действующим вулканизмом в палеоген-неогеновых и четвертичных отложениях такая ассоциация, как каолинит, монтмориллонит, лимонит и опал, встречается на глубинах всего 1—50 м, а монтмориллонит с анальцимом и кварцем — на глубинах 50—300 м. В области термальных полей Вайракей (Новая Зеландия) [Кумбс Д. С. и др., 1959] глубина распространения монтмориллонита в мезозойских кислых эффузивах ограничивается 120 м.

Таким образом, зоны ката- и метагенеза широко распространены в складчатых областях на глубинах несколько сотен метров, в покровах эпипротерозойских — эпигерцинских платформ — начиная с глубин 1—2 км, а в областях проявления молодого вулканизма — на разных уровнях. На платформах эти зоны не связаны с зонами регионального метаморфизма, тогда как в складчатых областях, например в центральной части Восточного

Памира [Дюфур М. С. и др., 1970], такая генетическая связь и общность факторов преобразования пород выступают вполне определенно. Среди главных факторов ката- и метагенеза, а также гидротермальных изменений пород в молодых вулканических областях ведущим является температура. В однотипных температурных условиях на изменении глинистых минералов сказывается время пребывания их в условиях повышенных p — T-параметров. Оно может быть существенно меньше, если в результате складчатых деформаций и сквозных дифференциальных движений увеличиваются общее гидростатическое давление и стресс.

Проследим, как влияет на изменение природных осадков отдельно каждый из факторов ката- и метагенеза, рассмотрим возможности оценки этих факторов при изучении природных процессов, а также связанные с ними условия моделирования.

ФАКТОРЫ КАТА- И МЕТАГЕНЕЗА

Температура

Отличительной особенностью зон ката- и метагенеза от зон метаморфизма является низкая температура формирования слагающих их пород. Для зон метаморфизма установление температурных условий образования конкретных метаморфогенных пород, как правило, представляет большие трудности, хотя к настоящему времени разработано несколько методов, получивших общее признание: 1) качественная относительная оценка температур по появлению характерных индекс-минералов, позволяющих отнести породы к той или иной фации метаморфизма (зеленосланцевой, амфиболитовой и т. д.); 2) метод палеотермометров; 3) использование петрогенетических сеток; 4) изучение включений в минералах. Температуры, определяемые любым из перечисленных количественных методов, обычно могут быть оценены с погрешностью $\pm 50°$ С [24; Котов Н. В., 1975].

При установлении температур образования пород, подвергшихся ката- и метагенезу, имеются определенные преимущества, так как возможны: 1) непосредственные измерения температуры в скважинах; 2) применение метода абсолютной палеотермометрии по данным изучения отражательной способности и марок углей; 3) оценка температур по глубине погружения пород (в среднем устанавливается повышение температуры на 30° С при погружении на каждые 1000 м). Разработка этих методов в некоторых случаях позволяет обойти трудности, которые возникают при оценке степени равновесности процессов постдиагенетических преобразований минералов переменного состава, т. е. те главные трудности, которые часто оказываются непреодолимыми при определении температуры образования типичных метаморфитов. М. и Р. Тайхмюллеры [1977], например, приводят соотношения степени ката- и метагенетических изменений углей и вмещающих их пород по скважине Мюнстерланд-1 Рурского каменноугольного бассейна. Как видно на рис. 1, сильная серицитизация полевых шпатов начинается здесь при $T \approx 100°$ С, а бластез серицита, кварца, хлорита и апатита — при $T \approx 170°$ С.

А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым [16] для Карагандинского и Печорского, Г. В. Карповой [13] для Донецкого угольных бассейнов прослежено

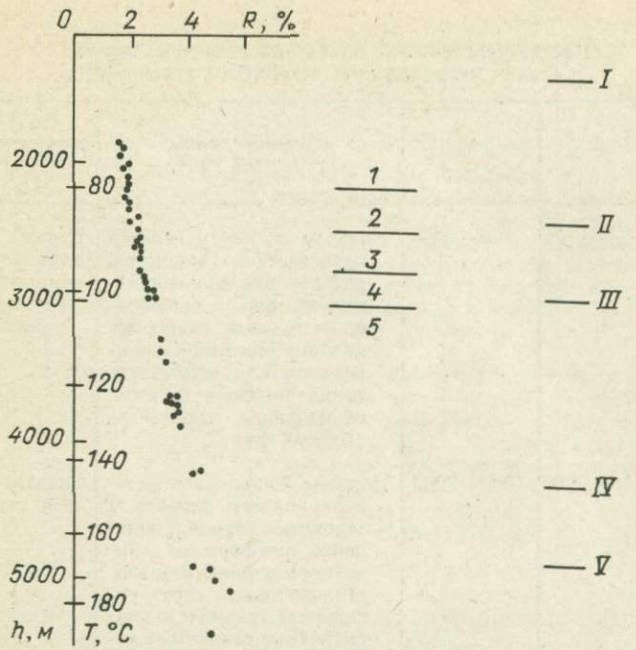


Рис. 1. Изменение отражательной способности R витринита углей и постдиагенетические преобразования вмещающих их пород с увеличением p — T-параметров в скважине Мюстерланд-1.

Уголь: *1* — газовый, *2* — жирный, *3* — с низким выходом летучих, *4* — тощий, *5* — антрацит. *I* — катагенез песчано-глинистых осадков; *II* — зона каолинита — иллита; *III* — начало сильной серицитизации полевых шпатов, анкеритизации и силификации песчаников, хлоритизации биотита, высокая кристалличность глинистых минералов; *IV* — начало значительной кристаллизации рутила; *V* — мобилизация кварца, хлорита и апатита, начало бластеза серицита (предпочтительная ориентировка отсутствует).

в целом сходное для этих регионов изменение глинистых минералов с глубиной и в зависимости от содержания летучих компонентов в углях. Гидрослюда $2M_1$ приурочена к низам Печорского бассейна, где содержание летучих в углях составляет приблизительно 5%. Вверх по разрезу появляется гидрослюда 1M, сменяющаяся слюда-монтмориллонитовой смешаннослойной фазой и затем монтмориллонитом, причем содержание летучих в углях в последнем случае достигает 36%.

Н. В. Логвиненко [20] выделил температурные пределы постдиагенетических преобразований пород от 30 до 300° С, а давлений — от 100 до 3000 бар (табл. 1). По данным А. Г. Коссовской и В. Д. Шутова [16], температуры таких преобразований несколько ниже: метагенез осадков осуществляется при 200° С. Расхождения возникают в выборе верхней температурной границы постдиагенетических, но дометаморфических процессов. С положением границы метагенеза и метаморфизма около 300° С согласуются соображения Х. Винклера [1969]. Вслед за Д. С. Кумбсом [1959] он выделяет наиболее раннюю фацию метаморфизма — цеолитовую ($T = 300 \div 400$° С). Х. Винклер пишет: «... для нашего вопроса о начале метаморфизма (цеолитовой фации) важно наблюдение, что впервые появляется минерал, не встречающийся в осадках,— ломонтит». При этом

ТАБЛИЦА I

Постдиагенетические изменения осадочных пород и стадии метаморфизма ископаемых углей [20]

Стадии изменения	$T°$, С	p, бар	Преобразования осадочных пород	Стадии метаморфизма ископаемых углей	Пористость, %
Ранний катагенез	30—100	100—1000	Наличие неизмененного глинистого вещества, растворение пироксенов, амфиболов, основных плагиоклазов; гидрослюдизация, монтмориллонитизация или каолинитизация полевых шпатов; образование смешанно-слойных фаз	Бурые, длиннопламенные и газовые угли	15—10
Поздний катагенез	100—200	1000—2000	Наличие кварцевого регенерационного цемента в зернистых породах; появление конформных, инкорпорационных и микростилолитовых структур; гидрослюдизация и хлоритизация глинистого вещества; начальная перекристаллизация диагенетических карбонатов; постепенное исчезновение каолинита и диоктаэдрического монтмориллонита; переход гидрослюды 1M в $2M_1$; сохранение сепиолита и палыгорскита	Спекающиеся угли	5—3
Ранний метагенез	200—250	2000—2500	Развитие кварцито-песчаников, глинистых сланцев, кристаллических известняков и доломитов; образование «бородатых» зерен кварца; кристаллизационная сланцеватость, кливаж течения и разрыв; исчезновение опала, каолинита, диоктаэдрического монтмориллонита и цеолитов; появление пренита, стильпномелана, хлорита IIb, пумпеллиита, пирофиллита, сохранение реликтового биотита; альбит и эпидот — акцессорные минералы	Тощие угли и антрациты	3—2

Стадии изменения	$T°$, С	p, бар	Преобразования осадочных пород	Стадии метаморфизма ископаемых углей	Пористость, %
Поздний метагенез	250—300	2500—3000	Наличие сланцевых структур; исчезновение обломочного биотита; альбит и эпидот — акцессорные минералы, но гидрослюды широко развиты; обломочные зерна еще слабо перекристаллизованы	Ультраантрациты и графитизированные антрациты	3—2
Региональный метаморфизм	>300	$\geqslant 3000$	Появление типичных кристаллических сланцев (серицит-хлоритовых, мусковитовых), кварцитов, метапесчаников, мраморов с кварцем, альбит-эпидот-хлоритовых сланцев с мусковитом и карбонатом	Интенсивно ографиченные ультраантрациты и графиты	<2

имеет значение не просто появление или исчезновение какого-либо из цеолитов, а температура начала конкретной реакции с его участием, например

$$\underset{\text{гейландит}}{Ca\,[Al_2Si_7O_{18}]} \cdot 6H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ломонтит}}{Ca\,[Al_2Si_4O_{12}]} \cdot 4H_2O + \underset{\text{кварц}}{3SiO_2} + \underset{\text{вода}}{H_2O};$$

$$\underset{\text{анальцим}}{Na\,[AlSi_2O_6]} \cdot H_2O + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{альбит}}{NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{вода}}{H_2O}.$$

Н. В. Логвиненко [20] приводит ряд примеров сложных ассоциаций цеолитов, когда приходится предполагать формирование этих минералов в условиях неоднократной смены температурных режимов. С нашей точки зрения, на эти процессы существенное влияние должны оказывать кислотность — щелочность среды, общее давление и парциальное давление CO_2.

Как бы ни было желательно иметь точное представление о верхней границе постдиагенетического изменения осадков, установление ее всякий раз, по-видимому, будет наталкиваться на трудности, связанные с субъективным подходом исследователей к решению этого вопроса. Выходом из этих затруднений может быть такое условное выделение обсуждаемой границы, которое, будучи основанным на данных о смене одних критических минеральных ассоциаций другими, удовлетворило бы большинство исследователей, что в свою очередь позволило бы упорядочить картировочные, прогнозные и прочие исследования. Объективное решение проблемы может быть достигнуто по мере разработки методов абсолютной палеотермометрии, когда можно будет не приписывать те или иные условия фациям катаи метагенеза, а действительно оценивать их. Наряду с методом определения температуры по маркам углей уже сейчас могут использоваться некоторые палеотермометры и петрогенетические сетки [17; Котов Н. В., 1975;

Шванов В. Н., Котов Н. В., 1979] — методы палеотермометрии (обсуждаются ниже после освещения конкретного экспериментального материала).

Первоначально перед нами стояли значительные трудности, обусловленные ограничениями опытов по температуре. Действительно, приводимые в литературе температуры природных процессов преобразования глин ограничиваются 200—400° С, а в экспериментах скорости протекания процессов изменения силикатов при этих температурах весьма малы. Однако в первых же опытах нами было установлено, что если существенно увеличить гидростатическое давление (хотя бы до 1—2 кбар), то, используя особенность большинства реакций дегидратации протекать при тем более высоких температурах, чем больше давление (согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса, в какой-то мере благодаря реализации метастабильных фазовых соотношений), можно экспериментировать с минералами глин без их разрушения при относительно высоких температурах (до 500—600° С) и экспозициях 1—30 сут. Таким образом, был применен прием моделирования процессов ката-метагенеза с использованием повышенных температур и относительно коротких экспозиций, что обеспечило принципиальные возможности выявления главных типов реакций ката-метагенетического преобразования минералов глин.

Давление

Значительные трудности при моделировании процессов ката- и метагенеза представляет выбор типа давления. Обычно принято считать, что с погружением на каждые 2,5—3 км давление увеличивается приблизительно на 1 кбар. Однако в основе этого допущения лежит весьма упрощенный расчет, который не учитывает различные типы неоднородности пород на глубине (например, наличие арочного эффекта), неравномерность полей напряжений, обусловленных различными геологическими факторами. Анализ природных процессов, особенно в хорошо изученных зонах метаморфизма, свидетельствует, что давление и «степень тесноты» частиц в метаморфизуемом объеме могут создаваться разными путями (рис. 2).

Механизм возникновения гидростатического давления в породе и ее порах, заполненных H_2O, H_2O+CO_2 или водными растворами, схематично иллюстрирует рис. 2,*а*. Можно полагать, что распространенность этого случая в природе должна повышаться от типичных зон метаморфизма к зонам ката- и метагенеза, где пористость может достигать 2—15%. Не менее распространен и случай, изображенный на рис. 2,*б*, когда давление реализуется в тонком слое между твердыми частицами (в эксперименте — между плоскими стальными наковальнями, сжимаемыми в прессе), так что материал уплотняется и вместе с тем приобретает возможность к течению в направлении краевых частей. Этот случай отражает действие стресса — направленного давления в природе. Такого типа давление является главной причиной образования в породах (в зависимости от их состава и механических свойств) зон катаклаза, милонитизации и кристаллизационной сланцеватости. Учитывая значительную распространенность этих двух типов дав-

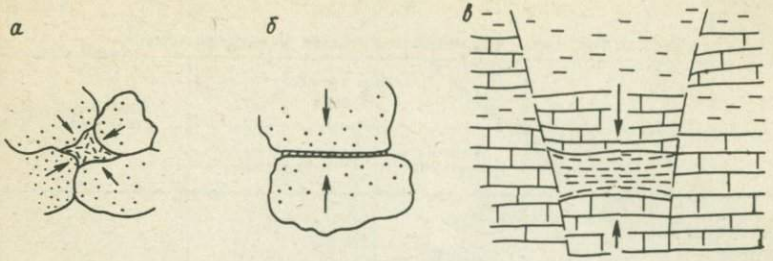


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая способы создания различных типов давления в природных условиях.

Типы давления в межзерновом пространстве: *а* — всестороннее, гидростатическое, *б* — одностороннее, стрессовое, *в* — квазигидростатическое.

ления, особенно в орогенных зонах, мы провели соответствующие эксперименты для выявления различия в действии на глинистые минералы водного гидростатического давления и стресса. Создание в «зоне микрограбена» квазигидростатического давления иллюстрирует рис. 2,*в*. Судя по геологическим наблюдениям этот тип давления, будучи комбинированным, еще чаще, чем стрессовый, реализуется в природе. Породы, окружающие «зону микрограбена» предотвращают выдавливание материала за пределы зоны сжатия, что обусловливает создание гидростатического давления. При этом возникает стресс, который обеспечивается передачей усилия твердых блоков к пластичным частицам.

Здесь следует различать случай, когда сжимающие и сжимаемые породы являются непроницаемыми для газовой, водной и твердой фаз, и случай полупроницаемых пород, когда они способны удерживать на месте твердые частицы, но не являются препятствием для утечки из зоны давления газовой и водной фаз. В первом случае взаимное соприкосновение содержащих воду частиц будет препятствовать ее удалению из породы при нагревании. Аналоги этого процесса, вероятно, можно найти в природе; например, линзовидные выделения пелитового материала оказываются как бы законсервированными между пластами плотных кварцитов. Случай полупроницаемых пород более распространен в природе; практически он реализуется в комбинации $p_{H_2O+CO_2}$, причем роль «полупроницаемого поршня» выполняет давление углекислого газа, которое сжимает твердый материал, но не препятствует его дегидратации при достижении соответствующих температур, когда оказываются неустойчивыми связи OH — O, Al — OH и пр.

Описывая разные формы проявления давления в природе и принципиальные приемы моделирования его разновидностей, мы преследовали цель дать типы их простейших соотношений (табл. 2) и показать, что давление в природе, как правило, является величиной составной.

Предпочтение, которое было отдано гидростатическому давлению воды для моделирования ката- и метагенетических процессов, представляется оправданным, если принять во внимание реальную пористость сред в природных отложениях, составляющую больше 2%. Подтверждением правильности сделанного выбора, вероятно, следует признать данные о синтезе

ТАБЛИЦА 2

Главные типы давления в природе и экспериментах

Типы давления	Давление твердого на твердое		Давление жидкости и газа (H_2O, CO_2 и др.) на твердое
	Статические условия	Со сдвигом или кручением	
Гидростатическое	—	—	+
Стрессовое	+	+	—
Квазигидростатическое	+	+	+

Примечание. Знак «плюс» — наличие данной составляющей при передаче давления, «минус» — отсутствие.

упорядоченных и частично упорядоченных смешаннослойных образований монтмориллонитов, хлоритов и прочих минералов, которые местами, в зонах ката- и метагенеза, становятся главными породообразующими минералами.

Химизм среды

При моделировании процессов постдиагенетических изменений минералов глин принималось во внимание, что химизм природных глинистых отложений обусловлен как своеобразием состава самих глинистых минералов, так и спецификой содержащихся в них поровых минерализованных вод.

Минералы глин и их состав. Проблема состава глинистых минералов и осадков с той или иной детальностью освещалась в литературе [38; Неелов А. Н., 1974], мы ограничимся рассмотрением лишь тех общих черт химизма глинистых минералов, к которым неоднократно будем обращаться далее. Если не принимать во внимание составы относительно редко встречающихся в природе железистых, медь- и никельсодержащих минералов, а также коллоидных и рентгеноаморфных соединений, то составы важнейших минералов глин наиболее наглядно могут быть отражены с помощью совмещенной для щелочей четверной диаграммы (K_2O, Na_2O) — SiO_2 — Al_2O_3 — MgO (рис. 3). Для сравнения на диаграмме нанесены также составы некоторых распространенных неглинистых материалов, которые, разрушаясь, дают глины или в которые в свою очередь переходят глины при повышенных p — T-параметрах. Из рис. 3 выявляется, что большинство составов минералов глин тяготеет к основанию диаграммы MgO — Al_2O_3 — SiO_2, а в пределах основания — к вершине SiO_2.

Отчетливо обособляются как вполне индивидуализированные (с узкими колебаниями) составы одних минералов (каолинит, пирофиллит), так и переменные составы других минералов и минеральных группировок (монтмориллониты, псевдослоистые минералы группы палыгорскита и сепиолита), а также разнообразных смешаннослойных образований. Выявляется тяготение их к краевым связям Al_2O_3 — SiO_2 и MgO — SiO_2, т. е. разделение на две хорошо известные группы ди- и триоктаэдрических силикатов и алюмосиликатов. Для тех и других имеется разрыв в непрерывности соста-

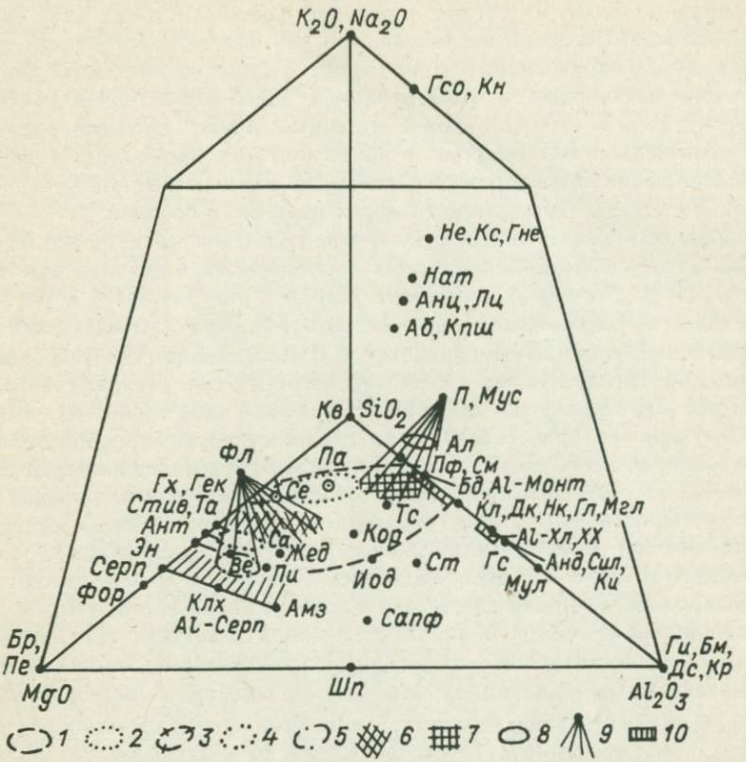


Рис. 3. Схематическое изображение состава фаз в системах K_2O — Al_2O_3 — MgO — SiO_2 — H_2O и Na_2O — Al_2O_3 — MgO — SiO_2 — H_2O.

Фазы: *Аб* — альбит, Al-*Монт* — алюминиевый монтмориллонит, Al-*Хл* — алюминиевый хлорит, *Амз* — амезит, *Анд* — андалузит, *Анц* — анальцим, *Ант* — антофиллит, *Бд* — бейделлит, *Бм* — бёмит, *Бр* — брусит, *Ве* — вермикулит, *Гек* — гекторит, *Ги* — гиббсит, *Гл* — галлуазит, *Гне* — гидронефелин, *Гс* — гидральсит, *Гсо* — гидросодалит, *Гх* — гхасулит, *Дк* — диккит, *Дс* — диаспор, *Жед* — жедрит, *Иод* — иодерит, *Кв* — кварц, *Ки* — кианит, *Кл* — каолинит, *Клх* — клинохлор, *Кн* — канкринит, *Кор* — кордиерит, *Кпш* — калиевый полевой шпат, *Кр* — корунд, *Кс* — кальсилит, *Лц* — лейцит, (Mg, Al)-*Сп* — магний-алюминиевый серпентин, *Мгл* — метагаллуазит, *Мул* — муллит, *Мус* — мусковит, *Нат* — натролит, *Не* — нефелин, *Нк* — накрит, *П* — парагонит, *Па* — палыгорскит, *Пе* — периклаз, *Пи* — пироп, *Пф* — пирофиллит, *Са* — сапонит, *Сапф* — сапфирин, *Се* — сепиолит, *Серп* — серпентин, *Сил* — силлиманит, *См* — упорядоченная смешанно-слойная фаза пирофиллит — Al-монтмориллонит, *Ст* — ставролит, *Стив* — стивенсит, *Та* — тальк, *Тс* — тосудит, *Фл* — флогопит, *ХХ* — упорядоченная смешаннослойная фаза Al-хлорит — набухающий Al-хлорит, *Шп* — шпинель, *Эн* — энстатит.

Поля составов фаз: *1* — монтмориллонитов, *2* — палыгорскитов, *3* — сепиолитов, *4* — сапонитов, *5* — вермикулитов, *6* — наиболее распространенных триоктаэдрических монтмориллонитов, *7* — то же, для диоктаэдрических, *8* — ректоритов, *9* — неупорядоченных слюда-монтмориллонитовых смешанно-слойных фаз, *10* — некоторых смешаннослойных образований с более узкими вариациями составов.

вов, что обусловлено ограниченностью одновременного существования в слоистых структурах составляющих с заселением октаэдрических сеток по ди- и триоктаэдрическому мотиву. Примечательны довольно узкие связи составов, которые объединяют часто весьма удаленные в масштабе всей диаграммы образования, например бейделлит и Al-хлорит, триоктаэдрический монтмориллонит и хлорит, мусковит и диоктаэдрический монтмориллонит, что характерно для смешаннослойных фаз. Видно, что для смешаннослойности не существует каких-либо устойчивых связей от ди- к триоктаэдрическим фазам.

4165

Природные воды, их состав и распространение в зонах ката- и метагенеза осадков. Согласно исследованиям зон постдиагенетических изменений осадочных образований их поровое пространство заполнено минерализованными растворами с концентрацией солей от 1 до 500—600 г/л. В ходе ката- и метагенеза минералы контактируют с такими растворами и при повышенных температурах и давлениях вступают с ними в реакционные соотношения. Межпоровые растворы и рассолы выступают здесь как важнейшие агенты постдиагенетических изменений осадков.

Особенности реакционных соотношений для зон ката- и метагенеза и отличия их от соотношений для зон метаморфизма в деталях еще далеко не ясны. Н. В. Логвиненко отмечает [20], что для зон ката- и метагенеза они сходны с описанными для гидротермально-метасоматических зон. Близкой точки зрения придерживается А. В. Копелиович [1965]. В то же время реакции дегидратации, столь характерные для регионального метаморфизма [21; Маракушев А. А., 1968], в полной мере проявляются и здесь, поскольку температурный интервал постдиагенетических преобразований достаточно широк (от 30 до 300° С). В связи с этим при моделировании реакций весьма важное значение приобретает обоснованный выбор составов гидротермальных растворов. Хотя до настоящего времени детальные сопоставления степени эпи- и метагенетических изменений осадков в зависимости от конкретного состава вод не проводились (что вносит известные трудности в моделирование), общие закономерности изменения состава вод и характер минеральных преобразований с глубиной известны. На этой основе уже сейчас с достаточной определенностью может быть выбрана модель: эпигенетически изменяющаяся порода или минерал — поровый раствор.

Остановимся на характеристике природных вод и на наиболее общих причинах их изменения с глубиной. Согласно классификации М. Г. Валяшко [1958; 3], выделяются три типа вод (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Классификация природных вод и направленность их изменения с глубиной и в процессах метаморфизма вод

Типы и подтипы вод	Изменение составов с глубиной	Направленность метаморфизма вод
I. Карбонатный II. Сульфатный с Na_2SO_4 с $MgCl_2$ III. Хлоридный	↓	↑ (б) — ↓ (а)

В конкретной геологической обстановке эти типы и подтипы вод обычно тесно связаны между собой, часто дают взаимопереходы и претерпевают закономерные превращения, получившие название «метаморфизм вод». В табл. 3 стрелками показана направленность процессов метаморфизма в прямом (а) и обратном (б) направлении.

Выявлению важнейших характеристик процессов метаморфизма вод посвящено много работ. Они выполнены главным образом на материале

наблюдений за изменением состава рапы пересыхающих озер и распределением вод в скважинах, по результатам изучения природных источников. Исследования привели к заключению о наличии ряда факторов, управляющих формированием главных типов вод и их метаморфизмом. Е. В. Посохов [1969] выделил шесть групп факторов: 1) физико-географические; 2) геологические; 3) гидрогеологические; 4) физико-химические; 5) физические; 6) биологические. Не все авторы считают целесообразным столь дробное деление [Ходьков А. Е., Валуконис Г. Ю., 1963]: масштабы этих факторов оцениваются разными исследователями по-разному. Так, сам Е. В. Посохов [1969] большое значение придает палеогидрогеологическому фактору (из группы гидрогеологических); он пишет: «Мы считаем, что подземные рассолы типа III б *, хотя и не тождественны рассолам древних морей, но отражают особенности их состава, т. е. химический тип подземных рассолов в общих чертах является унаследованным».

К. Ф. Богородицкий [1968] считает, что состав и минерализация природных вод связаны с целой группой факторов (глубина формирования высокотермальных вод, литолого-минеральный состав водовмещающих пород, геолого-структурные условия артезианских бассейнов); он полагает особо существенным, что этот состав всегда различен для артезианских бассейнов платформ докембрийских и эпипалеозойских. Кроме того, он пишет: «Специфичны также по химическому составу и высокотермальные воды молодых складчатых областей, которые по сравнению с водами эпипалеозойских платформ отличаются несколько большей опресненностью, иным соотношением основных компонентов (повышенным содержанием гидрокарбонатного и сульфатного ионов), составом микроэлементов и более активным проявлением в газовой фазе углекислоты и сероводорода».

Конкретный механизм метаморфизации вод, по мнению большинства исследователей, определяется рядом химических реакций с последовательным выводом в твердую фазу сначала сульфатов:

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 = CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4 + 2CO_2 + H_2O$$

(по Н. С. Курнакову и С. Ф. Жемчужному)

или

$$2CaCO_3 + MgSO_4 \rightleftharpoons CaO_3 \cdot MgCO_3 + CaSO_4$$

(реакция Гайдингера),

а затем иона Mg:

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 = CaMg(CO_3)_2 + CaCl_2 + 2CO_2 + H_2O$$

(по Н. С. Курнакову и С. Ф. Жемчужному)

или

$$CaCO_3 + MgCl_2 \rightleftharpoons CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaCl_2$$

(реакция Мариньяка).

Следствием этих процессов в конечном итоге является формирование хлоркальциевых рассолов, обычно наиболее глубинных в природных вертикальных зональных колонках.

* Имеется в виду классификация вод по О. А. Алекину, что отвечает хлоридному типу по М. Г. Валяшко (см. табл. 3).

Не задаваясь целью в полной мере осветить все *точки зрения на химизм* процессов метаморфизма вод, отметим некоторые из них, получившие наибольшее признание. Так, механизм реакций с участием глинистых минералов, приводящих к обогащению наиболее глубинных водных метаморфитов кальцием и хлором, предложен С. А. Щукаревым и Т. А. Толмачевой [1930]; последующее развитие этого вопроса принадлежит С. А. Щукареву и С. А. Пестаку, которые учитывают наличие обменного «коллоидного комплекса» в глинах:

$$MgSO_4 + Ca^{2+}\ (\text{коллоид}) \rightarrow CaSO_4 + Mg^{2+}\ (\text{коллоид});$$
$$MgCl_2 + Ca^{2+}\ (\text{коллоид}) \rightarrow CaCl_2 + Mg^{2+}\ (\text{коллоид});$$
$$NaCl + Ca^{2+}\ (\text{коллоид}) \rightarrow CaCl_2 + 2Na^{+}\ (\text{коллоид}).$$

Другая гипотеза о происхождении *хлоркальциевых рассолов* выдвинута В. И. Лебедевым [1965], обратившим внимание на протекающие в зонах гипергенеза процессы гидролиза породообразующих минералов, в частности полевых шпатов. Источником кальция глубинных хлоркальциевых рассолов может служить анортитовая составляющая плагиоклазов. В основу этих представлений положены закономерности энергетики геохимических процессов, отражающие соотношение энергий гидратации — дегидратации [19].

По А. В. Копелиовичу [1965], процессы *разложения и замещения* одних минералов другими с возникновением аутигенных образований в зонах эпигенеза также должны приводить к такому преобразованию катионного состава вод, который будет развиваться в направлении формирования вод с повышенным содержанием Mg и Ca. Особенно важны три реакции, протеканию которых способствует повышение давления:

$$CaAl_2Si_2O_8 + \underbrace{Na + Si}_{\text{раствор}} = NaAlSi_3O_8 + \underbrace{Ca + Al}_{\text{раствор}};$$

$$KAlSi_3O_8 + \underbrace{Na}_{\text{раствор}} = (K, Na)\,AlSi_3O_8 + \underbrace{K}_{\text{раствор}};$$

$$K(Mg, Fe)_3\,[AlSi_3O_{10}]\,(OH)_2 + \underbrace{2Al}_{\text{раствор}} = KAl_2\,[AlSi_3O_{10}]\,(OH)_2 + \underbrace{(Mg, Fe)}_{\text{раствор}}.$$

Таким образом, вследствие совокупного действия факторов метаморфизма вод складывается важнейшая тенденция к закономерной смене их типов с глубиной: от карбонатных к сульфатным и далее к хлоридным. Это обстоятельство в первую очередь учитывалось нами при выборе составов гидротермальных сред. Однако поскольку перестановок из числа типов гидротермальных сред и числа показанных на рис. 3 минералов глин, которые желательно было бы охватить экспериментами, оказывается весьма много, в настоящей работе предпочтение отдано распространенным в природе диоктаэдрическим минералам глин и Na-, Mg-, Ca-хлоридным растворам с общей минерализацией 0,5—1М (для сравнения привлекались и K-содержащие растворы).

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ПРОЦЕССАХ КАТА- И МЕТАГЕНЕЗА

Большое значение придавалось нами также обширному эмпирическому материалу о постдиагенетических преобразованиях минеральных глин. В последнее время выявлены многие данные о генетических связях между главными разновидностями слоистых структур. Рассмотрим некоторые примеры таких связей.

Сводка типов природных преобразований минералов глин, особенно проходящих с участием смешаннослойных фаз, дана А. Г. Коссовской [15]. Отмечается, что глинистые минералы встречаются в форме обломочных, новосформированных и трансформированных образований. Ко времени протекания постдиагенетических процессов важнейшие структуры минералов глин уже претерпевают серийные прогрессивные или регрессивные преобразования. Ассоциации генетически связанных между собой глинистых минералов подразделяются А. Г. Коссовской на два вида серий: 1) сходные по структуре, но различающиеся по составу (изоморфно трансформированные), 2) сходные по составу, но различающиеся структурно (полиморфно или политипно трансформированные). Сами серии подразделяются Ж. Лукой [40] и А. Г. Коссовской [15] на аградационные — прогрессивные и деградационные — регрессивные, т. е. учитываются процессы упорядочения и разупорядочения структур или стабилизации и дестабилизации межслоевых промежутков ди- и триоктаэдрических образований в пределах каждой серии.

Серии аградационных изоморфно трансформированных образований

Распространенным примером является отмечаемый многими исследователями переход диоктаэдрического монтмориллонита в мусковит. Этот переход осуществляется через слюда-монтмориллонитовые частично упорядоченные смешаннослойные фазы [23]. Механизм перехода связан с частичным перераспределением Al из октаэдрических позиций трехэтажной структуры в тетраэдрические. Предполагается, что внешним «толчком» такого процесса служит вхождение K или Na извне в какой-либо из межслоевых промежутков монтмориллонита, где и формируется первичный центр слюдяной структуры. В таком участке заряд пакетов в тетраэдрах оказывается поляризованным. Дальнейшее формирование слюдяной фазы распространяется в направлении от поляризованного участка со стремлением к переслаиванию межслоевых промежутков от типа *BBBB*... к *ABAB*... и наконец к типу *AAAA* (где *A* и *B* — межслоевые промежутки слюдяного и монтмориллонитового типов соответственно [Дьяконов Ю. С., 1961]).

Примеры этой серии описаны для многих регионов и особенно детально прослежены для эпигенетически измененных пород Карагандинского и Печорского угольных бассейнов [16]. Этот переход экспериментально подтвержден В. И. Муравьевым и Б. А. Сахаровым [23] путем кипячения при нормальном давлении монтмориллонита гумбрина в растворах K_2CO_3.

В нашем исследовании вопросу о формировании такой серии при повышенных p — T-параметрах уделяется особое внимание. Как подчеркивалось Г. В. Карповой [13], В. И. Муравьевым и А. Л. Салынь [1971], Д. Т. Максвеллом и Дж. Говером [1967] для зон ката-метагенеза и для областей распространения метаморфических пород [17; Дюфур М. С., Котов Н. В., 1972; Шванов В. Н., Котов Н. В., 1979], состав мусковита в ходе прогрессивных процессов в пелитовых породах с повышением температуры не остается постоянным и изменяется в направлении обеднения Mg и Fe. При этом Mg перераспределяется в сосуществующий с мусковитом хлорит.

М. Ф. Викуловой и В. А. Шитовым [1966] описаны тесные срастания каолинита и бейделлитоподобного монтмориллонита в глинах мелового возраста из измененных морских отложений Западно-Сибирской низменности. При изучении угольных реплик этих образцов создалось впечатление, что именно каолинит подвергался здесь процессам монтмориллонитизации. Это свидетельствует о протекании аградационного процесса перестройки двухэтажной структуры каолинита в трехэтажную с сопутствующими Al — Si-замещениями в тетраэдрах новообразованной структуры. Смешаннослойный каолинит — монтмориллонит описан А. Вевюрой [46], В. А. Дрицем и Б. А. Сахаровым [8], Ю. С. Дьяконовым и Н. В. Куликовой [9].

Вероятно, в тесной связи с таким процессом находится отмечаемое многими исследователями преобразование каолинита в диоктаэдрические гидрослюды, хотя на основании только природных наблюдений не удается проследить детали структурного механизма этого процесса; то же самое можно сказать и об упоминаемом многими авторами переходе хлорита в биотит.

Серии деградационных изоморфно трансформированных образований

Непосредственное моделирование серийных деградационных преобразований слоистых силикатов не входило в задачи настоящего исследования, однако литературные данные об этих процессах в природе представлялись нам весьма ценными, особенно в тех случаях, когда на основе детально разработанного фактического материала они сопровождались соображениями исследователей о структурном механизме фазовых преобразований. Существование природных серий типа монтмориллонит $\rightleftharpoons$ гидрослюда, каолинит $\rightleftharpoons$ гидрослюда, хлорит $\rightleftharpoons$ гидробиотит, реализация которых идет в прямом и обратном направлениях, приводит к предположению, что эти процессы обратимы. Сведения о механизме протекания деградационных преобразований могут пролить свет на механизм аградационных изменений.

В пределах серийных деградационных изменений А. Г. Коссовской [15] отмечается несколько типичных процессов, связывающих различные три- и диоктаэдрические минералы:

(1) биотит → { биотит — хлорит } → { биотит — вермикулит} → { биотит — набухающий хлорит} → { биотит — монтмориллонит} ;

(2) хлорит → { хлорит — вермикулит } → { хлорит — набухающий хлорит } → { хлорит — монтмориллонит } → { вермикулит — монтмориллонит } → монтмориллонит;

(3) мусковит → { мусковит — Al-хлорит } → { мусковит — Al-вермикулит } → { мусковит — Al-набухающий хлорит } → { мусковит — монтмориллонит } → монтмориллонит;

(4) { Al-хлорит — Al-вермикулит } → { Al-хлорит — Al-набухающий хлорит } → { Al-хлорит — монтмориллонит }.

Фигурными скобками в этих рядах выделены смешаннослойные фазы, например, в ряду (2) — сангарит и корренсит, в ряду (3) — ректорит, в ряду (4) — тосудит. Таким образом, для регрессивных серий отчетливо выявляется роль смешаннослойных фаз как промежуточных звеньев на пути преобразования одних стабильных природных минералов в другие [15]

Для механизма преобразований триоктаэдрических фаз в ряду (1) А. Г. Коссовской [15] согласно природным наблюдениям подчеркивается ведущая роль процесса окисления железа в структуре биотита. Это приводит к разбалансу электростатических зарядов в структуре минерала и служит внешним толчком начала его изменения. Предполагается, что для изменений диоктаэдрических минералов в сериях (3) и (4) таким толчком является выщелачивание калия из структуры мусковита. В связи с этим намечается разная история стадийных преобразований ди- и триоктаэдрических структур в эпигенетических процессах.

Уместно привести здесь также примеры перехода одних слоистых структур в другие, как это видится с позиций некоторых интересных структурных исследований. Если переходы одних трехэтажных образований к другим, когда не изменяется их ди- и триоктаэдричность, в структурном отношении не представляются сколько-нибудь сложными (как, например, в ряду вермикулит — обезвоженный вермикулит [Валкер Г. Ф., 1956]), то переходы от двух- к трехэтажным структурам требуют специального рассмотрения. В этом отношении примечательны данные об обратимом преобразовании (Mg, Al)-серпентинов в хлориты. Такой переход, по Г. В. Бриндли и Д. Х. Гиллери [1954], осуществляется без полного разрушения Si — O-сеток исходной структуры и протекает со структурной преемственностью. Как выявилось, подобные переходы типичны и для диоктаэдрических слоистых силикатов, а также наблюдаются в ходе перестройки псевдослоистых структур в слоистые. Л. Глассер, Ф. Глассер и Х. Тейлор [1962] сообщили данные о структурном механизме твердофазовых переходов — топотаксических реакциях среди слоистых и неслоистых силикатов, некоторых окислов и пришли к выводу, что структурная преемственность — весьма общее явление для таких процессов в «сухих» системах.

Серии аградационных политипно (или полиморфно) трансформированных образований

Наиболее ясные примеры серий этих образований в пределах группы диоктаэдрических силикатов отмечаются по природным наблюдениям для

минералов группы каолинита и для светлых (K, Na)-слюд. Установлено [38], что степень совершенства структуры каолинита в осадочных отложениях может изменяться; имеется непрерывный спектр переходов от триклинной структуры к псевдомоноклинной, что особенно надежно и просто выявляется при сопоставлении рентгеновских дифракционных картин этих образований. Для упорядоченных триклинных разновидностей без нарушений периодичности структуры по c отмечается более полный набор рефлексов с индексами hkl, $0kl$ и $hk0$, чем для псевдомоноклинных и разупорядоченных, у которых эти рефлексы ослаблены и для которых в связи с этим характерно уменьшение «индекса кристалличности» $C=(A+B)/A_l$ по Д. Н. Хинкли [1963] *. (Здесь C — индекс кристалличности; A и B — высота пиков $1\bar{1}1$ $1\bar{1}0$ соответственно от их «частного» фона на дифрактограммах; A_l — высота пика $1\bar{1}0$ от «главного» фона со стороны малых углов Θ около полосы двумерной дифракции hk.) Г. В. Бриндли [38] и Б. Б. Звягиным [11] показано, что такие изменения в структуре каолинита связаны со смещением его пакетов в первую очередь по b (сначала на расстояния кратные $b/3$, и далее вплоть до беспорядочных), а затем также и по a.

В результате обработки большого эмпирического материала М. Ф. Викуловой и Б. Б. Звягиным [1965] установлено, что совершенные в структурном отношении каолиниты распространены в корах выветривания, где не типичны сколько-нибудь значительные взаимные перемещения частиц и не происходит их систематического перетирания под влиянием внешних сил, тогда как несовершенные по структуре каолиниты наблюдаются главным образом в дельтовых и лагунных морских осадках, формировавшихся в условиях активного гидродинамического режима.

В. Д. Шутовым [1966] описаны серийные преобразования каолинита в диккит и накрит при глубинном эпигенезе, где главным фактором, способствующим такому преобразованию, по мнению этого исследователя, выступает стресс — ориентированное давление. Образование галлуазита вместо каолинита либо наряду с ним оказывается наиболее характерным для гидротермальных условий или для кор выветривания богатых глиноземом пород в условиях влажного тропического климата при повышенной циркуляции поверхностных вод [Чухров Ф. В. и др., 1966]. Следует отметить, что экспериментально переходы между различными политипными модификациями в группе каолинита до сих пор не получены.

В отличие от этого серийный переход в группе светлые (K, Na)-слюды разупорядоченная гидрослюда → мусковит 1M → мусковит $2M_1$ изучен как в природе, так и в модельных экспериментах Дж. Смитом и Х. Йодером [1956], Г. В. Карповой [13], А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым [16], Н. В. Логвиненко [20]. Показано, что в природных разрезах при постдиагенетических изменениях осадков отмечается закономерная смена слюд с глубиной при возрастании p — T-параметров, причем смена идет именно в указанной выше последовательности. Б. Велд [45] изучил этот переход в лабораторных условиях и обнаружил, что 1Md и 1M слюды являются метастабильными образованиями и с течением времени переходят в мусковит $2M_1$.

* Имеются и другие методы определения кристалличности каолинитов [Плансон А. и др., 1977].

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

К 30-м годам XX столетия, изучая структуру слюд хлоритов и родственных им минералов, Л. Полинг [1929; 41] и У. Брегг [1937] заложили основы представлений о строении глинистых минералов. В полиэдрическом изображении их структуры можно представить как плотнейшие упаковки из анионов O^{2-}, OH^{-}, F^{-} и других, где катионное заселение пустот создает отчетливую слоистость (рис. 4). Одним из основных элементов рассматриваемых структур является кремнекислородная двумерная сетка состава $[Si_{2n}O_{5n}]^{-2n}$ с заселением тетраэдрических позиций по гексагональному мотиву (рис. 5). В зависимости от изоморфных замещений в тетраэдрах различают силикаты $[SiO_4]^{4-}$ и алюмосиликаты $[(Si, Al)O_4]^{(4+x)-}$ встречаются минералы с замещением (Fe, Ti, Mg, Si).

Другим составным элементом структур глинистых минералов является сетка с заселением октаэдрических позиций катионами Al, Mg, Fe, ... также по гексагональному мотиву (рис. 6). В зависимости от валентности катионов и степени заселения ими октаэдрических позиций различают ди- и триоктаэдрические силикаты. В диоктаэдрических структурах к общему боковому ребру сходятся по два октаэдра (рис. 6, *а*), а в триокаэдрических — по три (рис. 6, *б*). Баланс валентностей тетраэдрической и октаэдрической сеток (правило Полинга) приводит к тому, что октаэдры в диоктаэдрических структурах заселены преимущественно трехвалентными катионами (Al, Fe), а в триоктаэдрических — двухвалентными (Mg, Fe).

В идеализированных моделях структур слоистых силикатов принимается, что полиэдры (тетраэдры и октаэдры) не искажены и соизмеримы. Тетраэдрические и октаэдрические сетки, сочленяясь друг с другом через атомы O^{-2} в 2, 3, 4, . . . , *n*-этажные постройки, создают основные группы структур глинистых минералов; комбинации этих слоев схематично изображены на рис. 7. Содержимое межпакетного пространства контролируется структурным мотивом и соотношением зарядов в тетра- и октаэдрических сетках. Оно может заполняться молекулами воды, Na, Ca, Mg и др. (монтмориллониты, галлуазиты, хлориты, гидрослюды и др.) или только крупными катионами K, Na, Ca и др. (слюды).

Новый этап в кристаллохимии слоистых силикатов заложен Н. В. Беловым [1951; 1961; 2], это кристаллохимический анализ структур с крупными катионами, идеи которого были успешно применены при расшифровке ряда структур слоистых силикатов. Определение для них атомных координат подтвердило правильность представлений о структурах слоистых силикатов Л. Полинга и У. Брегга, а также внесло и ряд уточнений. Поверхности кислородных триад (основания тетраэдров) развернуты вокруг оси *c* * поочередно то по часовой, то против часовой стрелки от идеального гексагонального мотива (рис. 8,*а*). Катионы смещены к основаниям тетраэдров. Октаэдры сплюснуты перпендикулярно к слоям; их «толщина» колеблется от 1,95 до 2,25Å в отличие от 2,2—2,5Å идеальных октаэдров. У диоктаэдрических структур отмечается разворот октаэдров в плоскости базиса относительно идеального гексагонального мотива (рис. 8,*б*).

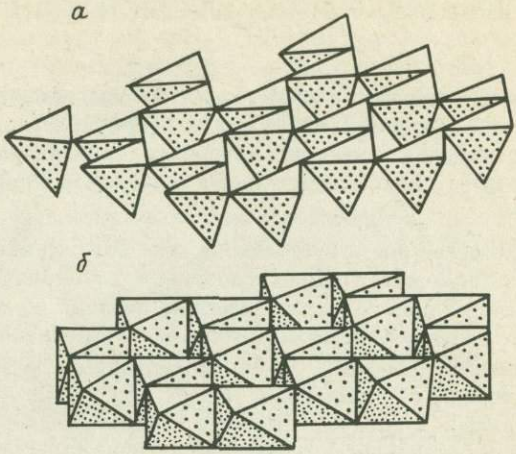


Рис. 4. Главные фрагменты структур слоистых силикатов в полиэдрическом изображении.

Сетка: *а* — тетраэдрическая, *б* — октаэдрическая.

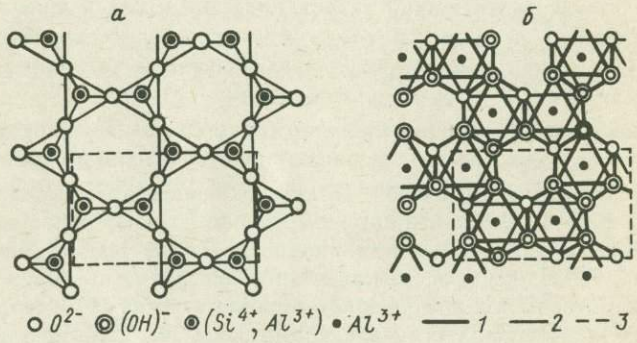


Рис. 5. Гексагональный мотив тетраэдрической (*а*) и октаэдрической (*б*) сеток в идеализированных структурах слоистых силикатов.

1 — верхние грани октаэдров; *2* — нижние грани октаэдров и грани тетраэдров; *3* — контуры элементарной ячейки.

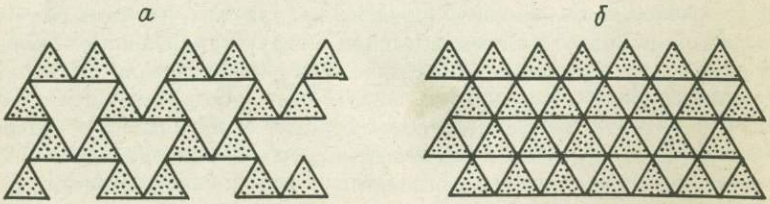


Рис. 6. Типы октаэдрических сеток (изображены верхние грани октаэдров).

Сетка: *а* — диоктаэдрическая, *б* — триоктаэдрическая.

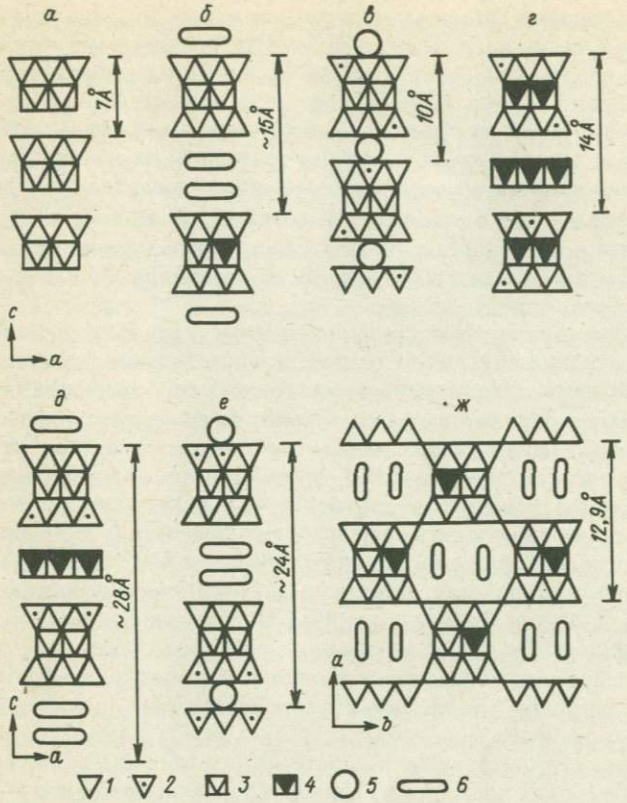


Рис. 7. Схемы структур некоторых слоистых и слоисто-ленточных силикатов.

а — каолинит, *б* — диоктаэдрический монтмориллонит, *в* — диоктаэдрическая слюда; *г* — триоктаэдрический хлорит; 1:1-упорядоченные смешаннослойные: *д* — хлорит — монтмориллонит (тосудит), *е* — слюда — монтмориллонит (ректорит); *ж* — палыгорскит.
1 — Si — O-тетраэдры; *2* — Al — O-тетраэдры; *3* — Al — O, OH-диоктаэдры; *4* — Mg, Fe^{2+} — O, OH-триоктаэдры; *5* — межпакетные катионы; *6* — обменные катионы и молекулы воды.

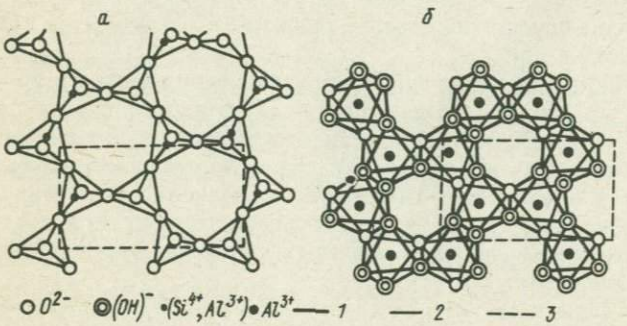


Рис. 8. Дитригональные мотивы тетраэдрической (*а*) и октаэдрической (*б*) сеток в реальных структурах слоистых силикатов в проекции на плоскость *ab*.
1 — верхние грани октаэдров; *2* — нижние грани октаэдров и тетраэдров; *3* — контуры элементарной ячейки.

Эти структурные уточнения имеют важные следствия: 1) полиэдры (тетраэдры и октаэдры) нельзя считать в полной мере соизмеримыми; 2) пустоты, образуемые поверхностями кислородных атомов, деформируются и отклоняются от гексагонального узора идеальной модели к дитригональному мотиву, так что межслоевые катионы в слюдах имеют координационное число (к. ч.) равное 6 (форму тригональных антипризм), а не 12; 3) вследствие наклона тетраэдров кислородные поверхности в диоктаэдрических минералах не компланарны и колеблются по высоте на 0,1—0,2Å. Таким образом, пространство между слоями, используемое для внедрения молекул воды и межпакетных катионов, не может трактоваться как ограниченное плоскими поверхностями.

Полученные структурные данные прежде всего отразились на содержании понятия «глинистый минерал». Современное определение формулируется следующим образом: кристаллическими глинистыми минералами являются филлосиликаты, для которых характерно псевдогексагональное расположение кремнекислородных тетраэдров, соединенных с октаэдрическими сетками; эти минералы представлены частицами малых размеров и обладают способностью давать с водой более или менее пластичные агрегаты. Данные о структурах слоистых силикатов положены в основу ряда кристаллохимических классификаций глинистых минералов. В настоящей работе для упорядочения терминологии авторы пользуются классификациями, предложенными В. А. Франк-Каменецким [30] и Б. Б. Звягиным [11].

Изоморфизм. Сходство мотивов и размеров элементов, слагающих структуры глинистых минералов, многообразие структурных форм при значительно варьирующем химическом составе, допускают широкие изоморфные замещения в пределах минеральных групп и между ними. В том понимании изоморфизма, которое принято в работе [30], в глинистых минералах встречаются примеры как нормального, так и усложненного изоморфизма. К первому типу замещений можно отнести изовалентные: $Na^{+|VI|} \rightarrow K^{+|VI|}$, $Ca^{2+|VI|} \rightarrow Ba^{2+|VI|}$ в слюдах, $Fe^{2+|VI|} \rightarrow Mg^{2+|VI|}$ в слюдах и хлоритах, и гетеровалентные: $K^{+|VI|} + Si^{4+|IV|} \rightarrow Ca^{2+|VI|} + Al^{3+|IV|}$ в слюдах, $Al^{3+|VI|} + Al^{3+|IV|} \rightarrow Mg^{2+|VI|} + Si^{4+|IV|}$ в хлоритах. Ко второму типу относятся замещения с добавлением и вычитанием: $2Al^{3+|VI|} \rightarrow 3Mg^{2+|VI|}$ в гидраргиллит-бруситовом прослое хлоритов, $K^{+|VI|} + O^{2-} \rightarrow H_2O^{|VI|} + OH^-$ в гидрослюдах и др.

Структурный тип соединения и свойства изоморфных атомов значительно влияют на пределы замещений: в двухэтажных группах каолиновых минералов изоморфизм практически отсутствует, но он широко проявлен в трех- и четырехэтажных группах слюд, монтмориллонитов и хлоритов. Замещения в одной сетке также сильно зависят от степени замещения и упорядоченности в другой сетке, что свидетельствует о тесной структурной взаимосвязи всех позиций в слоистых силикатах, претерпевающих изоморфные замещения.

Участие воды в структурах глинистых минералов определяет специфический для них изоморфизм в анионной части. Вода в глинах может находиться по крайней мере в четырех состояниях: структурная — в форме групп OH^-, межслоевая H_2O (H_3O?), обменная, сорбционная. Наиболее

важная кристаллохимическая роль принадлежит структурно связанной и межслоевой воде. Данные ИК-спектроскопии позволяют среди групп OH^- в силикатах выделить несколько типов, различающихся энергией связи с ближайшим окружением. Например, для минералов группы каолинита установлено четыре типа OH^- [Звягин Б. Б. и др., 1966]. В связи с трудностью определения положения ионов H^+ в структуре рентгеновскими методами, а также из-за сложности интерпретации и расчета ИК-спектров структурная привязка выделенных групп однозначно еще не установлена.

Существование группировки H_3O^+ в структурах слоистых силикатов было предположено Г. Брауном и К. Норишем [1952] для объяснения увеличенного содержания H^+ в почвенных слюдах с ростом дефицита K^+, отмеченного Р. Гриммом и др. [1937]. И. Розенквист [1963], применив метод меченых атомов и ИК-спектроскопию, проследил обменные свойства гидрослюд ди- и триоктаэдрического составов. Он предполагает, что диоктаэдрические гидрослюды могут представлять собой смешанные кристаллы состава $K \mid Si_3Al \mid Al_2O_{10} \mid OH_2 - H_2O \mid Si_3Al \mid Al_2O_9 \mid H_3O$, а триоктаэдрические гидрослюды — смешаннослойные образования типа вермикулит — флогопит, т. е. нет необходимости привлекать группировку H_3O^+ для объяснения процесса гидратации слюд. Легкость, с которой слюды отдают K^+, возможно, связана с небольшими колебаниями расстояния K — O, которое варьирует для отдельных структур до 0,04Å и для различных слюд до 0,3Å. Этому также способствует значительная гибкость тетраэдрической сетки, параметры которой (например, для монтмориллонитов) заметно изменяются даже при сорбции молекул.

Политипия. Политипия — особый случай полиморфизма, когда структуры построены из одних и тех же элементарных слоев и различаются только последовательностью их чередования; в отличие от полиморфов, политипы не имеют строго ограниченных термодинамических полей устойчивости. Для удобства описания политипов мы используем обозначения Л. Рамсделла [1947], где на первом месте стоит цифра, обозначающая количество слоев, содержащихся в ячейке, на втором — тип решетки, подстрочный индекс (1 или 2) указывает, с какой осью (с 1-й или 2-й) третья ось составляет угол, не равный 90°.

Политипные модификации слоистых силикатов широко распространены в глинистых минералах. В структурном аспекте возможность образования политипов связывается с тем, что расположение атомов в пределах ячейки имеет более низкую симметрию, чем симметрия поверхности пакетов (кислородная сетка). Это обстоятельство при учете жестких требований на взаимное расположение слоев — связи между ними должны быть наиболее короткими — позволяет теоретически предсказать возможные типы политипных модификаций.

Для минералов группы каолинита политипия впервые была рассмотрена С. Хендриксом [1938] и Р. Нюнгеном [1961]. Позднее Б. Б. Звягин [1962], оперируя не отдельными атомами, а слоями полиэдров, описал 52 возможные последовательности тетра- и октаэдрических сеток. Однако несмотря на это теоретическое многообразие, в природных и синтетических новообразованиях установлено только несколько политипных модификаций: каолинит 1Tk, каолинит 2M, диккит $2M_1$, накрит $2M_2$, галлуазит $2M_1$.

В группе слюд симметрия поверхности оснований тетраэдров допускает возможные развороты верхней и нижней гексагональных сеток на 60°, что не влияет на характер упаковки смежных кислородных сеток, но изменяет взаимное расположение катионов в субъячейке. Диагностические признаки такого рода смещений разобраны И. Смитом и Х. Йодером [1958]. Эти авторы делают вывод о шести политипных разновидностей слюд: 1M, $2M_1$, $2M_2$, 3T, 2O, 6H, из которых в природе широко распространены только первые две; из остальных обнаружены $2M_2$, 3T, 2O.

Для хлоритов при одном и том же химическом составе возможно большое разнообразие структур, различающихся как строением отдельных слоев, так и их взаимным расположением. Возможные политипы 1:1-триоктаэдрических структур рассмотрены в работе Б. Брауна и С. Бейли [37], выведено 24 типа структур. Требования однородности и энергетической выгодности построек ограничивают число возможных политипов. Это позволило Б. Б. Звягину [1963] свести их к восьми структурам, а также более полно рассмотреть возможные варианты в зависимости от типа слоев. Для триоктаэдрических структур 1:1 им было выведено 18 модификаций, а для 2:2 — 11.

Отклонения в реальных структурах от идеальных моделей (структурный контроль) значительно уменьшают число теоретических вариантов политипных модификаций. Такое сокращение особенно характерно для диоктаэдрических структур, где имеется максимальное отклонение от идеальной геометрии. Подтверждением этого является существование в природных и синтетических образованиях лишь небольшого числа политипных форм из их теоретического многообразия.

Причины образования того или иного политипа с полной определенностью пока не установлены. Это связано с тем, что политипия лишь недавно стала надежно определяться экспериментально и до последнего времени не привлекала должного внимания исследователей как типоморфный признак. Отсутствие значительного энергетического и объемного различия у политипных модификаций заранее предполагает, что их образование связано не столько с вариациями температуры и давления (как это свойственно полиморфным модификациям), сколько с факторами, влияющими на механизм роста кристаллов и на степень дефектности исходных структур [4; Баронне А. и др., 1976].

Упорядоченность — разупорядоченность. Отмеченные выше кристаллохимические особенности глинистых минералов непосредственно связаны с условиями их существования (образования и преобразования). Окислительная обстановка при выветривании сменяется восстановительной при диагенезе и эпигенезе осадочных пород; стрессовое давление с увеличением глубины погружения сменяется гидростатическим; происходит изменение химического состава поровых растворов. Это является причиной образования различных дефектных структур и переходных форм между подклассами и группами, которые относятся к разновидностям с разной степенью структурной упорядоченности — разупорядоченности и в настоящее время не поддаются единой классификации. Отчасти это происходит из-за отсутствия методов строгой количественной оценки степени дефектности *, слабой

* Для каолинита и смектитов новые методы оценки степени дефектности структуры предложены в работах Г. Бессона и др. [1973] и А. Плансона и др. [1975].

изученности переходных структур, а также из-за недостатка экспериментальных данных о связи условий воздействия и процессов структурной разупорядоченности. Условно можно выделить три основных типа упорядоченности: 1) переслаивания химически однородных слоев; 2) переслаивания химически неоднородных слоев; 3) атомов в слое.

Первый тип упорядоченности в глинистых минералах связан с проблемой политипии, где структурный контроль, управляющий определенной комбинацией слоев, в результате ослабленной связи между пакетами способствует нарушению «пакетной» упорядоченности структур при их образовании и преобразовании. Такие упорядоченные структуры широко распространены в минералах групп каолинита, среди слюд и хлоритов. Их частота встречаемости в каждой группе обратно пропорциональна силе межпакетной связи. Одной из возможных причин относительно легкой разупорядоченности пакетов в структурах слоистых силикатов может быть несоответствие размеров тетра- и октаэдрических сеток. Искажения слоев, контролируемые межслоевыми связями и изоморфными замещениями, особенно очевидны для тетраэдрической сетки, которая образует одну слоевую поверхность в 1:1 и две в 2:1 как ди-, так и триоктаэдрических минералах. Именно с этих позиций Т. Батес [1959] у галлуазита, а В. Смит и Х. Йодер [1956] у слюд объясняют искривленную форму частиц.

Экспериментально скручивание кристаллов было получено при обработке пластинчатого каолинита щавелевой кислотой [Куковский Е. Г. и др., 1964], что способствовало удалению Al из структуры, частичному разрыву межслоевых O — OH-связей и снятию напряжений между тетра- и октаэдрическими сетками. Исследование дифракционных характеристик порошков и монокристальных образований минералов группы каолинита и лизардита позволили В. А. Дрицу [1966] установить наличие микронапряжений в структурах слоистых силикатов, что обусловливает блочность кристаллов, их изгиб и прочие деформации, и сделать предположение, что источником несовершенства структур являются дефекты, вероятно, дислокационной природы.

Особый интерес приобретает изучение упорядоченности второго типа, проявленного в смешаннослойных образованиях, специфичных для глинистых минералов. Выявлены различные типы упорядоченного переслаивания пакетов, например слюда — монтмориллонит 1:1, хлорит — монтмориллонит 1:1, хлорит — хлорит (вермикулит) 1:1, монтмориллонит — монтмориллонит 1:1 и пр. Структурные исследования этих фаз с помощью гармонического анализа, путем построения проекций электронной плотности по c^*, указывают на асимметричное расположение октаэдрических катионов в алюмосиликатных слоях для большинства изученных фаз. Наряду с косвенными наблюдениями по изменению d_{001} набухающих составляющих при обработке образцов KCl и LiCl это свидетельствует о полярном неоднородном характере замещения Si на Al в тетраэдрах трехэтажных пакетов, что может быть причиной существования упорядоченных смешаннослойных фаз.

В. А. Дрицем [1966] было показано, что такая полярность типична для структур с чередованием межслоевых промежутков различной природы, например, в ректоритах, тосудитах и пр. В структурах с чередованием межслоевых промежутков общей природы (монтмориллонит — монтморил-

лонит 1:1) или с переходными свойствами [хлорит — хлорит (вермикулит) 1:1] возможны чередования дефектных несовершенных как тетраэдрических, так и октаэдрических сеток. Отчетливо выявляется два типа структурной полярности пакетов в упорядоченных смешаннослойных образованиях: 1) чередование тетраэдрических сеток с неоднородным замещением Si на Al; 2) чередование тетраэдрических сеток, неоднородных по дефектности.

Однако наиболее часто в природных условиях устанавливаются неупорядоченные смешаннослойные образования. Интересно сообщение М. Сато [1965], который из энергетических расчетов структур смешаннослойных образований установил, что полностью неупорядоченное переслаивание невыгодно и не должно существовать. Проведенный им предварительный анализ образцов, относимых ранее к неупорядоченным образованиям, подтвердил это предположение.

Тонкодисперсность, значительная разупорядоченность структур в плоскости базиса ограничивают возможность расшифровки атомного строения минералов. Для ряда упорядоченных смешаннослойных структур по электронограммам косых текстур установлены «политипные модификации» их безводных форм [Королев Ю. М., 1960]. Полученные данные являются одним из дополнительных диагностических критериев смешаннослойных фаз; однако при решении генетических и минералогических проблем образования гидратированных структур их следует использовать с большой осторожностью. Информация, получаемая от рефлексов $00l$, позволяет судить лишь о послойном распределении тетра- и октаэдрических сеток по c *, часто об их предположительном содержании и недостаточна для вскрытия всех структурных причин образования упорядоченных или частично упорядоченных смешаннослойных фаз.

Уточнение межатомных расстояний $Si^{IV} - O$, $Al^{IV} - O$, $Fe^{VI} - O$, $Mg^{VI} - O$, $Al^{VI} - O$ в структурах слоистых силикатов [Смит И. В., Бейли С., 1963] позволило рассмотреть некоторые кристаллохимические особенности размещения атомов в слоях, условно отнесенных к третьему типу структурной упорядоченности. Упорядоченность катионного заселения индивидуальных октаэдрических сеток однозначно установлена в структурах мусковита [Вейч Л. Г., Радослович Ф. В., 1963], каолинита [Дриц В. А., Кашаев А. А., 1960; Звягин Б. Б., 1960], прохлорита [Стейнфинк Х., 1958], Cr-хлорита [Браун Б. Е., Бейли С., 1962; 1963] и др. Сведения о положении Si и Al в тетраэдрических позициях слюд и хлоритов, как о беспорядочном, так и об упорядоченном, наиболее проблематичны: они основываются на различии межатомных расстояний Si — O и Al — O, которые соизмеримы с погрешностью наблюдений. Л. Гатино [1964] в результате исследования диффузного рассеяния рентгеновских лучей от структуры мусковита выявил упорядоченное расположение Al в тетраэдрической сетке с образованием цепочек Al по направлениям 10, $\bar{1}1$, 11.

Изучение степени упорядоченности катионов в слоях непосредственно связано с проблемой изоморфизма. Однако получение тонких структурных данных возможно только на хорошо окристаллизованных образованиях, которые довольно редко встречаются среди глинистых минералов. Эти мине-

ралы наиболее часто представлены разупорядоченными структурами, принадлежащими к первому и второму типам структурной упорядоченности.

Понятие о структурном типоморфизме как о структурном состоянии реального кристалла, выступающем в качестве функций условий образования, впервые было сформулировано и развито в работах В. А. Франк-Каменецкого [30; 1968]. Детальное изучение типоморфизма глинистых минералов только на полевом материале затруднено из-за сложности систем, многообразия фаз и термодинамических факторов. *Одной из характерных* черт природных процессов минералообразования является участие в них сформировавшихся кристаллических фаз, что должно влиять на ход изменения системы.

Трансформационные реакции в слоистых силикатах. Реакции веществ в твердом состоянии, проходящие с той или иной долей растворения материала в жидкой или паровой фазе (трансформации), условно разделяются на гомо- и гетероморфные. В первом случае трансформирующиеся структуры образуют определенные метрические связи, во втором — не образуют. Для гомоморфных трансформаций можно выделить две различные степени структурного контроля: двумерное подобие (в частном случае — эпитаксию) и трехмерное подобие — топотаксию. В случае эпитаксии, например, кристаллы растут на подложке в определенной ориентации, материал подложки вступает или не вступает в реакцию с нарастающим кристаллом. При этом *закономерное срастание кристаллов, не сопровождаемое реакцией, строго* говоря, лишь условно может быть отнесено к трансформационным преобразованиям. В случае топотаксии исходный монокристальный продукт превращается в псевдоморфозу, содержащую один или более продуктов в определенной кристаллографической ориентации; превращение имеет место по всему объему кристалла с некоторым трехмерным соответствием между структурами продуктов и исходного материала.

На возможность трансформационных топотаксических реакций указывали еще А. Е. Ферсман [29] и В. И. Вернадский [5] на основании изучения псевдоморфоз и природных минеральных ассоциаций. Выдвинутая В. И. Вернадским идея «каолинового ядра» позволила подойти к объяснению процессов преобразования алюмосиликатов при выветривании и метаморфизме. Более глубокий анализ этих процессов стал возможен с применением дифракционных методов рентгеноструктурного анализа, который позволил *выявить закономерности гомоморфных реакций, идущих при повышенных* температурах и давлениях в разных газовых средах и т. п. Эти реакции, как оказалось, широко распространены в металлах, неорганических кристаллах искусственных веществ и минералов, в органических соединениях. Однако несмотря на хорошую изученность высокотемпературных реакций слоистых силикатов в воздушной среде, следует отметить, что механизмы наиболее типичных для природных процессов реакций с участием глинистых *минералов в гидротермальных условиях практически не исследованы.* Вода же, как правило, считается средой, способствующей синтезу одного минерала при растворении другого.

Тонкодисперсность, частая разупорядоченность структур глинистых минералов ограничивают возможность непосредственного обнаружения топотаксических реакций. За недостаточностью экспериментальных работ в этой

области к трансформационным преобразованиям слоистых силикатов в природных условиях относили только те, которые связаны с изменениями межслоевого пространства без существенного изменения строения и состава слоев. Как отмечалось, А. Г. Коссовской [15] этот вид трансформаций был назван изоморфным; термин «полиморфная трансформация» был введен для преобразования слоистых силикатов с изменением структуры, но с сохранением состава. Выявление новых типов трансформационных превращений и их структурных критериев является важным материалом, необходимым для дальнейшего углубленного изучения поведения слоистых минералов как в природных, так и в лабораторных условиях. Эта задача и является предметом настоящего исследования.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для моделирования преобразований слоистых силикатов особое значение имеет наличие комплекса лабораторного оборудования, позволяющего экспериментировать при повышенных p — T-параметрах в условиях длительных экспозиций. Такое оборудование разработано в НИИЗК ЛГУ и постоянно здесь эксплуатируется. Цель заключалась в создании такого комплекса аппаратов высокого давления, который позволял бы охватить разнообразие термодинамических параметров, встречающихся при региональном эпигенезе — метаморфизме осадков: гидростатическое давление при недостатке и избытке воды, стресс и квазигидростатическое давление при комнатной и повышенной температуре и т. п. При этом отнюдь не ставилась задача копирования природных условий. Разрабатывались методы, которые помогли бы проследить и изучить действие каждого из важнейших факторов преобразования силикатного материала в отдельности, чтобы оценить особенности его проявления в природе. Подробнее будут рассмотрены методы лабораторного исследования при высоких температурах и давлениях; структурные методы изучения силикатного материала достаточно полно освещены в специальных руководствах [25, 38 и др.].

АППАРАТУРА И НЕКОТОРЫЕ ПРИЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Установка типа закалочной трубки с холодным затвором для исследований при $p_{H_2O} \approx 2$ кбар и $T \leqslant 850°$ С

Как показывает практика исследований минерало- и петрогенеза под гидростатическим давлением p_{H_2O}, одним из наиболее удобных аппаратов высокого давления являются реакторы с холодным затвором [Таттл О. Ф., 1948]. Сходные конструкции неоднократно описывались в литературе, но их эксплуатация, взаимодействие основных узлов и прочие особенности индивидуальны. Ниже приводится характеристика аппаратуры этого типа, систематически используемой в НИИЗК ЛГУ [Котов Н. В., Копейкин Н. Н., 1972].

Схема аппаратуры высокого давления (рис. 9). Давление в реакторе *1* с холодным затвором создается в два этапа. Дистиллированная вода — среда, передающая давление, поступает из сосуда *7* в насос низкого давления *6*. Здесь она предварительно сжимается

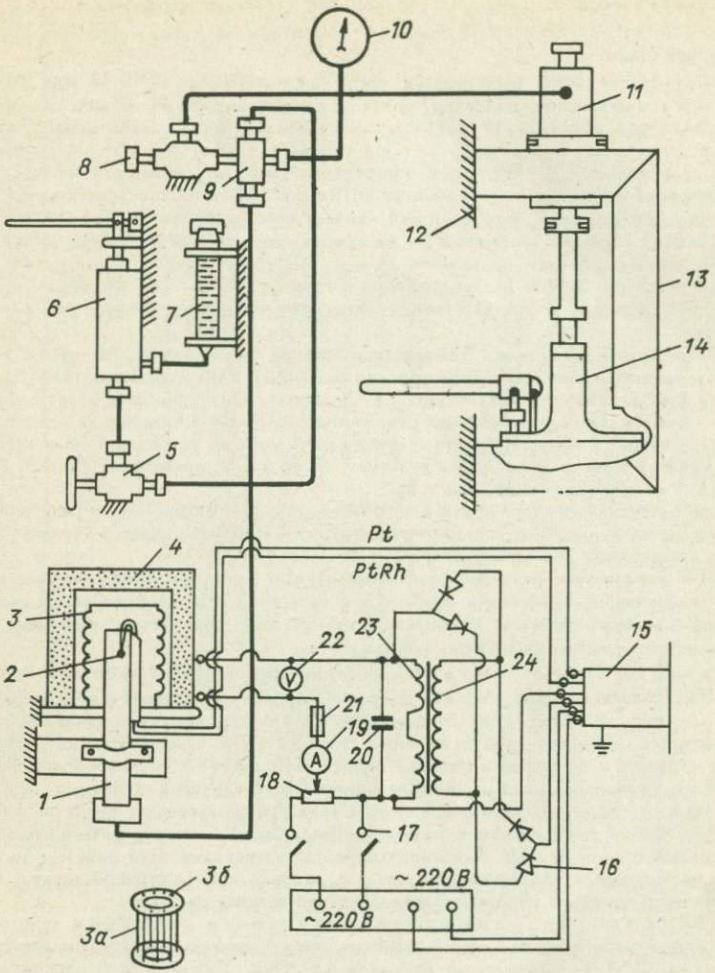


Рис. 9. Схема главных узлов аппаратуры высокого давления, измерения и регулирования температуры.

до ~300 бар и нагнетается в остальные узлы системы. При этом опускается поршень мультипликатора *11*, после чего узлы *7* и *6* отключаются вентилем *5*. Затем автомобильным домкратом *14* в мультипликаторе *11* вода дожимается до давления 2 кбар, что регистрируется манометром марки СВ *10*, и затем перекрывается вентиль *8*. Это позволяет отключить мультипликатор от системы и понизить в нем давление воды после снижения давления масла в домкрате; таким образом, рабочее давление воды остается в трубопроводе, тройнике *9* и реакторе *1* с исследуемым материалом. После окончания опыта с помощью вентиля *5* сбрасывается высокое давление и открывается затвор реактора *1*. П-образная подставка *13* мультипликатора и другие крупные детали установки с помощью электросварки навешиваются на стенку *12* защитной кабины.

Блок-схема электропитания и регулирования температуры. Исследуемый материал в реакторе после создания высокого давления нагревается печью *3*. Она состоит из цилиндрического корпуса с асбестовой набивкой и стакана *4* из нержавеющей стали, которым прикрыт

нагревательный элемент — спираль из нихромовой проволоки диаметром 0,5—1 мм (сопротивление ~35 Ом), нанизанная на алундовые изоляторы *3а*, укрепленные в кольцах *3б* из нержавеющей стали.

Электропитание печи производится через трансформатор РНШ-62 или реостат *18*, который через пакетный выключатель *17* получает напряжение 220 В и соединен последовательно с управляемой обмоткой *23* магнитного усилителя (МУ), рассчитанной на 220 В и 5—7 А; в цепь входит конденсатор *20*. При управлении обмоткой МУ ток проходит через управляющую обмотку *24* МУ, мост постоянного тока *16*, собранный на диодах Д304, и вольфрамовый контакт в потенциометре ЭПВ-2-11А *15*. В момент достижения заданной температуры опыта в печи вольфрамовый контакт потенциометра ЭПВ-2-11А размыкается в соответствии с сигналом термопары *2* и на обмотку управляющей катушки *24* МУ подается встречный ток. Напряжение, подаваемое на печь, несколько падает, и нагревание частично приостанавливается. Затем, после понижения температуры в печи примерно на 2—5° С, контакт потенциометра в соответствии с сигналом термопары замыкается, и весь цикл повторяется.

Таким образом, датчиком температуры всякий раз служит Pt — PtRh-термопара (ТПП-III), градуированная по точкам кипения воды (100° С) и нафталина (218° С), а также плавления $K_2Cr_2O_7$ (395° С) и KCl (768° С). Холодные спаи термопары погружены в сосуд Дьюара — в смесь льда и воды, горячий спай помещен в стенку реактора и находится на одном уровне с исследуемым веществом. Для контроля потребляемой мощности в цепи электропитания включены амперметр *19* на 10 А и вольтметр *22* на 250 В; предохранитель *21* служит для защиты печи от коротких замыканий тока.

После окончания каждого опыта выключается ток, печь *3* снимается с реактора и он быстро охлаждается водой или воздухом от вентилятора. Затем сбрасывается давление и продукты опыта извлекаются для исследований.

Детали аппаратуры. Если приборы, используемые в системе электропитания и регулирования температуры, в основном относятся к категории стандартного оборудования, выпускаемого промышленностью, то большинство деталей аппаратуры высокого давления изготовляется в зависимости от цели эксперимента.

Реактор с холодным затвором (рис. 10). Корпус *3* прибора и центральный шток *4* с углублением *5* для Pt-, Au- и прочих ампул *7* изготовляются из жаропрочного сплава (например, ЭИ437Б). Реактор подключается к системе высокого давления с помощью затвора, который выполнен из нержавеющей стали 1Х18Н9Т и состоит из накидной гайки *2* и конуса 1. Конус с помощью аргоновой сварки скрепляется с трубопроводом (наружный диаметр 8 мм, внутренний 3 мм) из нержавеющей стали (соединения такого типа используются всюду в трубопроводах). Центральный шток *4* реактора обеспечивает введение ампул в рабочую зону, кроме того, вместе с пружиной-поддержкой *6* из платины шток уменьшает конвекционные токи пара воды *8*, возникающие при нагревании. При работе с минерализованными растворами в углублении *5* штока *4*, хорошо подогнанного к корпусу *3*, может поддерживаться примерно постоянная концентрация солей в растворе.

Система для создания предварительного давления (рис. 11). Этот узел: цилиндр *5*, уплотняющая гайка *8* сальника, шток *9*, ниппели *1* с шариковыми запорными устройствами (*2, 3*) — выполняется из стали 1Х18Н9Т. Цилиндр *5* и направляющая *10* штока *9* электросваркой крепятся к плате *7* из поделочной стали. Сальник *6* представляет собой кольцо, выточенное из фторопласта. Вода из емкости *4* при поднятии штока *9* оказывает давление на шарик *3* и поступает в рабочий цилиндр аппарата. При опускании штока *9* шарик *3* перекрывает доступ воды в емкость *4*, тогда как шарик *2* отжимается вниз и пропускает сдавленную воду в трубопровод системы, реактор и мультипликатор.

Мультипликатор (рис. 12). Корпус изготовлен из стали 1Х18Н9Т, поршень *4*, нажимная муфта *2* и нажимная гайка *1* — из закаленной стали 4Х13. С помощью круглой крепежной гайки *7* с отверстиями для завинчивания (поделочная сталь) мультипликатор крепится на П-образной подставке, сваренной из швеллера № 18. В средней части *6* корпуса *5* прибора и в верхней части подставки выточены лыски, предотвращающие вращение аппарата при сборке системы. Герметичность в мультипликаторе достигается уплотнением сальника *3*, выполненного из вакуумной резины, давлением нажимной муфты *2* при заворачивании гайки *1*.

Предварительно сжатая вода, попадая в мультипликатор из трубопровода через ниппель *8*, оказывает давление на поршень *4*, опуская его в исходное положение при открытом домкрате до упора штока домкрата. Затем она дожимается до нужного давления с помощью домкрата, передающего давление на поршень *4*, и поступает в трубопровод и реактор.

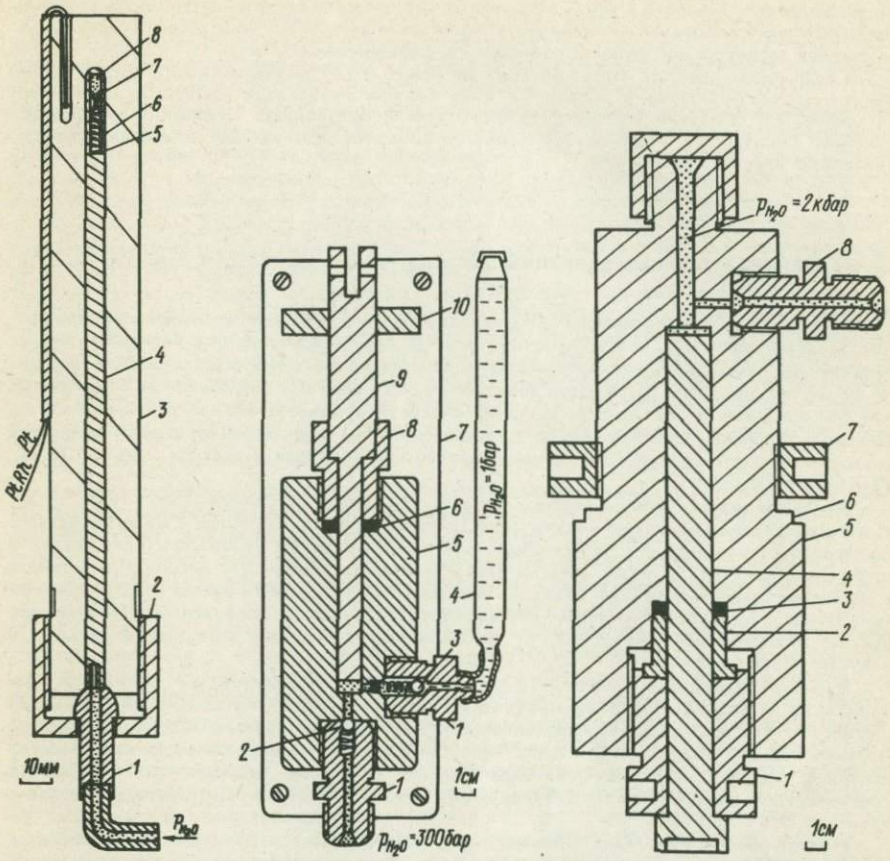


Рис. 10. Реактор высокого давления типа закалочной трубки с холодным затвором для гидротермальных исследований.

Рис. 11. Насос для создания предварительного давления воды и гидротермальных растворов.

Рис. 12. Мультипликатор высокого давления.

После примерно 15-кратного использования мультипликатора до давления 2 кбар его сальник необходимо заменить. Для этого отвинчивается гайка *1*, тяжестью которой выбивается поршень *4*. После установки нового сальника систему собирают и прокачивают для удаления воздушных пробок.

Вентили. Различные системы вентилей неоднократно описывались в литературе [Циклис Д. С., 1965]; обычно в установках применяются их наиболее простые типы из стали 1Х18Н9Т с запирающими иглами из стали 4Х13, острые концы которых закалены. Полихлорвинил в сальниках зарекомендовал здесь себя лучше, чем фторопласт.

Ампулы. Как правило, нами применялись плотно закрытые обрезки Pt-трубок (наружный диаметр 2 мм, внутренний 1,8 мм, длина 5 мм) с плотно подогнанными Pt-крышками (см. рис. 10, 7). Исследуемый материал утрамбовывается в них хвостовиком тонкого сверла, а после опытов осторожно вручную высверливается. Для приготовления герметичных ампул конец Pt-трубки заваривают точечной сваркой. Затем трубку заполняют исследуемым материалом и заваривают тем же способом с другой стороны, взвешивают, помещают под

гидростатическое давление и вновь взвешивают для проверки герметичности. Использование точечной сварки исключает необходимость охлаждения ампулы, которое всегда предусматривается при герметизации трубок с помощью дуги электрического тока.

В заключение отметим, что установки описанного типа при давлении до 2 кбар и экспозиции ~2 мес безопасны в обращении и не требуют громоздкой защиты, в отличие от установок, где давление создается газом. Применение домкрата чрезвычайно упрощает создание давления: 10—15 нажатий рукоятки домкрата обеспечивает в мультипликаторе давление 2 кбар.

Установка для исследований при $p_{H_2O}=20\div25$ кбар и $T\approx850°$ С

Установки типа закалочной трубки с холодным затвором для исследований при повышенных температурах и $p_{H_2O}=2$ кбар весьма удобны для гидротермальных экспериментов, но ограничения, накладываемые прочностными свойствами нержавеющих сталей и сплавов, не позволяют длительно удерживать давление выше 10 кбар при нагревании до 800—900° С, что обусловливает необходимость создания аппаратуры, основанной на других принципах. Описываемая ниже установка (рис. 13) относится к типу «цилиндр — поршень» и позволяет создавать и длительно удерживать давление 20—25 кбар при $T\approx850°$ С [Котов Н. В., Копейкин Н. Н., 1971].

Масляный пресс. Важной частью установки является масляный пресс (рис. 13, *а*). Некоторые детали для создания и контроля давления мы взяли готовыми с малогабаритного школьного гидравлического пресса. Были увеличены диаметры цилиндра *1*, поршня *12* и штанг из стали ХВГ, а также дополнительно установлен вентиль *16*, выполняющий вместе с шариками трубопровода роль клапана. При поднятии рукоятки *20* пресса и закрытом вентиле *16* масло из ванны *15* поступает под поршень *19*. При опускании рукоятки *20* и открытом вентиле *16* сжатое масло через систему трубопровода *14* поступает в цилиндр *1*, после чего вентиль *16* закрывается.

В основу конструкции поршня *12* положен принцип самоуплотнения: кольцевая прокладка *13* из вакуумной резины при подаче масла под разъемное основание поршня *12* сжимается, что предотвращает проникновение масла между цилиндром *1* и поршнем *12*. Верхняя балка *3* квадратного сечения является съемной и позволяет размещать реактор высокого давления на верхнем основании поршня *12* пресса. Давление под поршнем *12* контролируется манометром *18*. Регулирующий клапан *17* служит для сброса избыточного давления.

Реактор высокого давления. Оправка *6* для реактора высокого давления изготавливается из стали ХВГ и закаливается. Она имеет кольцевые вырезы у верхнего и нижнего оснований для водяного охлаждения. Во время работы установки вода циркулирует между охлаждающей рубашкой *7* и оправкой *6*. Охлаждающая рубашка крепится к телу оправки с помощью электросварки. Верхний *31* и нижний *26* пуансоны (рис. 13, *б*) являются составными. Их основания изготавливаются из стали Р18 и закаливаются; вкладыши представляют собой победитовые (ВК6) цилиндры, вытачиваемые на круглошлифовальном станке, с отверстиями диаметром 1,5 мм для ввода термопар. Указанные отверстия просверливаются алмазным инструментом или проделываются электроэрозионным способом. Возможно также изготовление вкладышей с отверстиями методом спекания из пудры ВК6 в соответствующих графитовых пресс-формах. Площадки в основании пуансонов под вкладыши строго горизонтальны. Деталь *9* из стали ХВГ является направляющей для нижнего вкладыша и отделяется от основания оправки *6* слюдяной прокладкой *8*. Подпятником нижнего пуансона служит деталь *2*, которая отделяется от верхнего основания поршня *12* изолирующей прокладкой *11* из гетинакса. Все детали имеют кольцевые вырезы для центровки на верхнем основании поршня *12*. Подпятником для верхнего пуансона служит деталь *5*, которая, как и детали *2* и *11*, имеет отверстие для ввода термопары.

На рис. 13, *б* подробнее изображен нагревательный элемент установки. Он состоит из графитового стаканчика *35*, в который вкладывается герметично запаянная ампула *36* с исследуемым веществом и водой. Ампула отделяется от нагревателя, а нагреватель от стенки оправки *6* цилиндрическими изоляторами из дегидратированного пирофиллита (*27* и *28* соответственно) и алундовыми шайбами *37* и *29*. Верхний *31* и нижний *26* пуансоны отделяются от тела оправки *6* набивкой из тонкозернистого шамота *38, 34*.

Последовательность загрузки реактора и ввода его в действие: 1) отдельно собираются детали *2, 8, 9, 11, 26* и нижняя регулирующая термопара *39*; 2) вставляется нижний победитовый вкладыш так, чтобы спай термопары *39* не касался его стенок; 3) надевается оправа *6, 7*, трамбовкой *43* (рис. 13, *в*) центрируется и этой же трамбовкой набивается шамотовая набивка *38*; 4) в оправу в собранном виде вкладывается графитовый нагреватель *35* с ампулой *36* и всеми изоляторами (*27—29, 37*); 5) засыпается и утрамбовывается трамбовкой *44* шамотовая набивка *34*; 6) вводится верхний пуансон *31* с градуированной показывающей термопарой *32*, с закрепленным слюдой около спая цилиндрическим фарфоровым изолятором *30* и асбестовой обмоткой, которая отделяет термопарные проволоки от тела верхнего победитового вкладыша и предотвращает выдавливание термопары в момент создания давления; 7) надевается деталь *5* и собранная система устанавливается на верхнее основание поршня *12* пресса; 8) устанавливается верхняя балка *3* и завинчиваются гайки *4*; 9) подается давление масла; 10) подключается охлаждение; 11) включается электрический ток.

Для определения давления вычисляются: 1) площадь нижнего основания поршня *12* пресса (в нашем случае $\pi R^2 = 3{,}14 \cdot 5{,}49^2 = 94{,}64$ см^2); 2) площадь внутреннего поперечного сечения оправки ($\pi r^2 = 3{,}14 \cdot 0{,}45^2 = 0{,}636$ см^2). Если согласно показанию манометра *18* давление масла под поршнем пресса равно 100 бар, то на поршень пресса *12* действует сила $94{,}64 \cdot 100 = 9464$ кгс, при этом давление в реакторе равно $9464 : 0{,}636 = 14\,880$ бар (с учетом поправки 10% на трение получаем 13 390 бар). По данным нескольких подобных расчетов строят график зависимости рабочего давления от давления масла.

Схемы обогревателя реактора и регулирования температуры. Нагреватель *35* реактора питается от силовой сети 220 В через автотрансформатор *25* РНО-250, напряжение с которого подается на первичную обмотку разделительного силового трансформатора *23* (~ 1,5 — 5 кВт). Напряжение и ток в цепи автотрансформатора *25* контролируются вольтметром *22* и амперметром *24*. Вторичная обмотка силового трансформатора работает при 1—3 В и 100—300 А, поэтому подводка тока к реактору осуществляется шинами *10*.

Температура в печи контролируется хромель-алюмелевой термопарой *32*, подключенной к милливольтметру *33* с соответствующей градуировкой. Регулирование температуры осуществляется так: 1) вручную с помощью рукоятки *21* автотрансформатора *25* в реакторе по показывающей термопаре *32* устанавливается требуемый температурный режим; 2) включается регулятор ЭПВ 2-11А *40* и в зависимости от амплитуды сигнала подключенной к нему нижней регулирующей хромель-алюмелевой термопары *39* устанавливается датчик этого регулятора; 3) подвижный контакт *21* автотрансформатора *25* подключается к редуктору с малой скоростью вращения (на рисунке не показан). Реверсивный двигатель этого редуктора питается через два контакта регулятора задачи *40*. При установившейся температуре оба контакта разомкнуты. Если температура в реакторе превышает задаваемое значение, то замыкается один из контактов, что приводит в движение реверсивный двигатель редуктора и понижает напряжение, снимаемое с автотрансформатора *25*. При понижении температуры замыкается другой контакт регулятора *40*, и температура выводится в заданный режим, при достижении которого оба контакта оказываются опять разомкнутыми. Третий контакт регулятора *40* является аварийным: он регулируется так, чтобы при отклонении температуры на ±50° С от заданной отключалась катушка магнитного пускателя, вследствие чего разрывается цепь питания автотрансформатора *25*, одновременно выключается и сам регулятор *40*. Так поддерживается температура с отклонением ±10° С в течение длительного времени.

Описанная выше система регулирования электропитания зарекомендовала себя не хуже, чем часто используемая в подобных случаях система ВРТ.

Нагреватель и изолирующие оправки. Нагреватель реактора изготавливают из угольных стержней диаметром 6 мм, используемых для спектрального анализа, с помощью приспособления *41*. Сверло этого приспособления (диаметр 4,5 мм) зажимают в токарном станке, в угольном стержне при подаче вручную высверливают отверстие на нужную глубину (~ 12 мм). Оправки *27* и *28* делают из пирофиллита. Сначала с помощью приспособления типа *42* на токарном станке вытачивают цилиндрики диаметром 4,45 и 8,95 мм; затем сверлом с оправкой типа *41* в них высверливают отверстия для ампулы диаметром 2—2,5 мм (в зависимости от диаметра ампулы) и для графитового нагревателя диаметром 6,05 мм. Перед применением оправки прокаливают при ~ 750° С. Алундовые прокладки *37* и *29* толщиной 1 мм вырезают из готовых цилиндрических стержней с помощью диска с алмазной присыпкой. Изолятор *30* тем же путем вырезают из фарфорового капилляра.

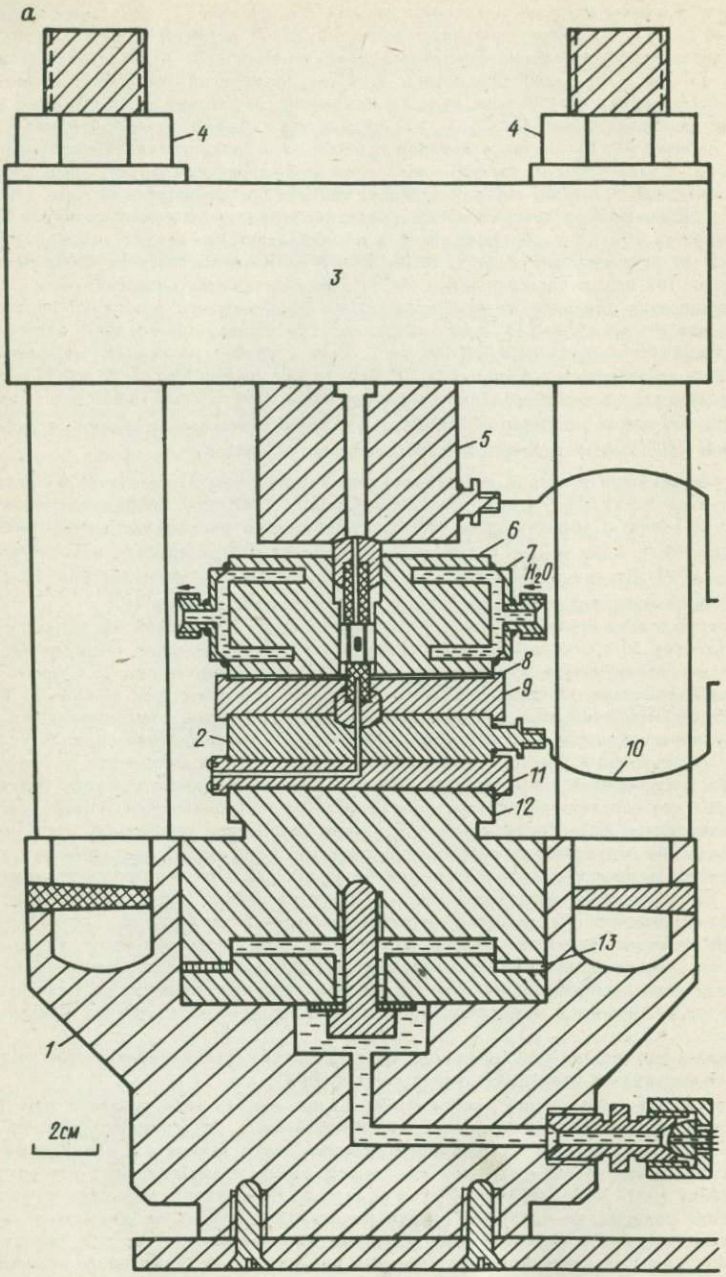
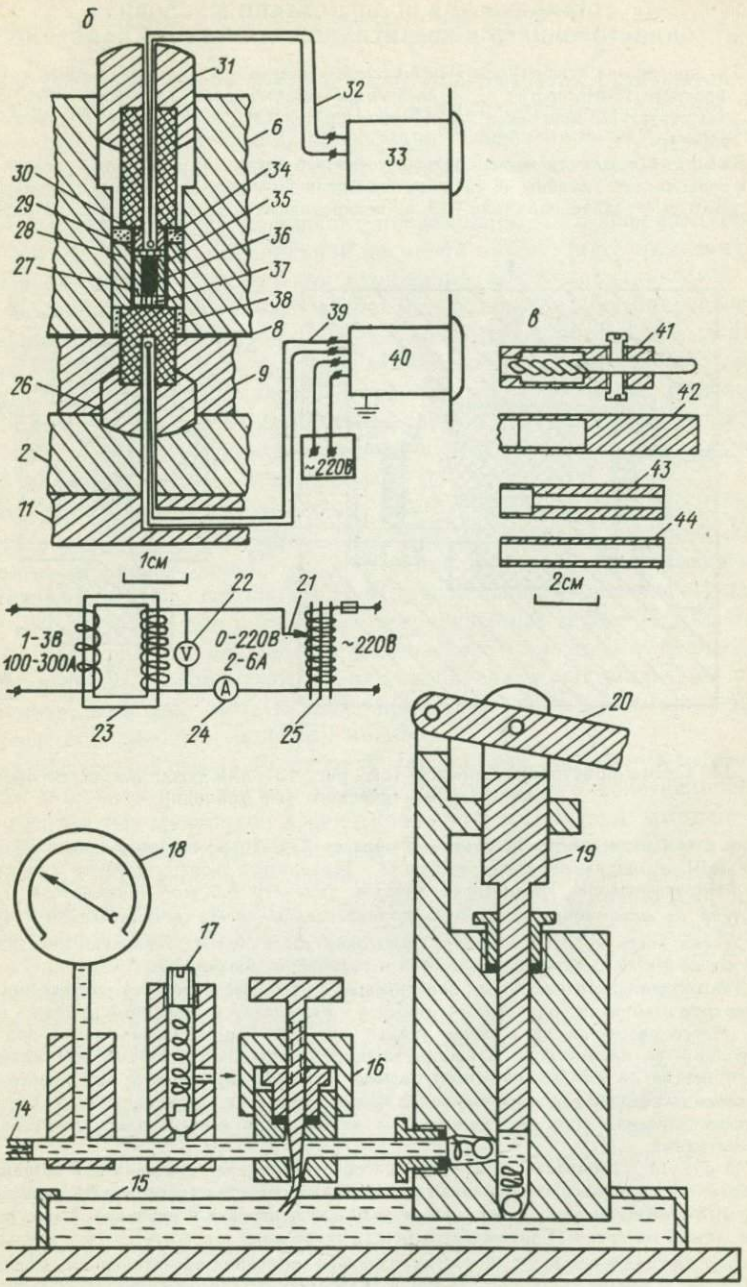


Рис. 13. Схема установки

а — основные узлы установки; *б* — детали реактора высокого давления;



высокого давления.

в — вспомогательные инструменты для изготовления нагревателя и изоляторов реактора.

УСТАНОВКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В УСЛОВИЯХ ОДНОСТОРОННЕГО И КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЙ

Для проведения этих исследований весьма ценными оказались установки для создания одностороннего (стрессового) $p_{стр}$ и квазигидростатического $p_{квг}$ давлений. Разрушение с их помощью структуры минералов глин позволяет получать информацию о слабых участках этих структур.

На рис. 14, *а* схематично изображена установка анвильного типа для создания давления $p_{стр}$ в тонком слое. Главным ее рабочим элементом являются плоские наковальни *5* из победита (ВК6) или закаленной стали Р18, на полированных поверхностях которых равномерным

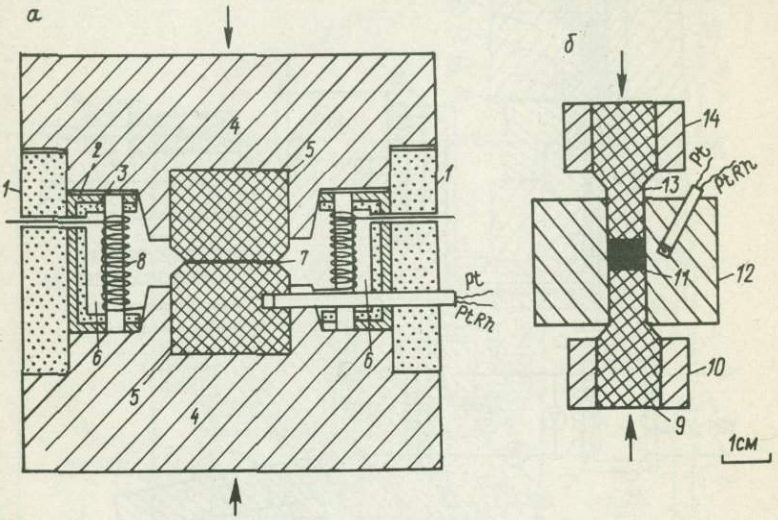


Рис. 14. Схема приставок к прессу (см. рис. 13) для создания стрессового (*а*) и квазигидростатического (*б*) давлений.

тонким слоем размещается исследуемый образец *7*. Наковальни заключены в обоймах *4* из стали ХВГ и окружены нагревателем *6*. Температура контролируется градуированной Pt — PtRh-термопарой. Нихромовая спираль (диаметр 0,5 мм) нагревателя (~800 Вт) намотана на фарфоровые капилляры *8*, закрепленные в его металлическом (*2*) корпусе. Внутренняя часть корпуса покрыта шамотовой изоляцией *3*. Теплозащитная изоляция *1* в случае необходимости устанавливается и снаружи от нагревателя.

Для создания давления нами использовался масляный пресс (на рисунке не показан) На верхнем основании цилиндра этого пресса и размещается описанный прибор в собранном виде. Пресс рассчитан на рабочее усилие 10—7500 бар, давление масла под поршнем контролируется манометром. Площадь наковален составляет 3,23 см^2, при максимальном усилии пресса на них развивается давление до 2330 бар. Такого небольшого давления оказалось достаточно для выявления ряда важных эффектов. После окончания опыта, закалки и снятия давления образцы счищались с наковален и исследовались рентгеновскими и ДТА-методами.

На рис. 14, *б* схематически изображена рабочая камера установки для создания квазигидростатического давления. Верхний *13* и нижний *9* пуансоны из победита ВК6 или закаленной стали Р18 помещены здесь в оправки *14* и *10* для центровки в оправках *4* (см. рис. 14, *а*). Исследуемый материал *11* заключается между пуансонами и прессуется (при нагревании или без него) при давлении до 20 кбар. Выдавливание материала предотвращается оправкой *12*; это создает в камере сочетание стресса и гидростатического давления, т. е. такие условия, которые приближаются к природным. Специальный контроль за скоростью изменения давления, что иногда важно для изучения ряда природных процессов, не проводился. Ставилась только задача обнаружить ослабленные участки структур отдельных минералов глин.

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Продукты, образующиеся при модельных экспериментах, отличаются значительной дисперсностью (0,1—5 мкм) и малыми навесками (20—50 мг). Для структурного изучения таких образований эффективны методы рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии с микродифракцией и электронографии.

Рентгеновская съемка порошков проводилась на дифрактометрах ДРОН-1 и УРС-50ИМ со специальной насадкой на счетчике, представляющей собой ловушку для получения отражений под малыми углами, что необходимо при идентификации глинистых минералов. Дифрактометрическое исследование обеспечило быстроту съемки, простоту обработки результатов, возможность точно оценивать интенсивности и положения рефлексов. Все это необходимо для проведения качественного и полуколичественного фазового анализа, для установления политипных модификаций, изоморфных замещений, степени совершенства кристаллических структур, для анализа атомного строения хорошо окристаллизованных минералов.

Однако положения и интенсивности серий рефлексов $hk0$, $h0l$, $0kl$, hkl (наиболее важных для проведения структурного анализа), получаемые от порошковых образцов глинистых минералов, не всегда выявляются на дифрактограммах из-за способности глин давать ориентированные агрегаты, из-за их низкой симметрии и наличия многочисленных дефектов в кристаллической структуре. Для успешного рентгеновского исследования глин важно правильно выбрать способ приготовления препарата, область и режим съемки, получить наиболее четкую дифракционную картину, отражающую структурные особенности глинистых минералов.

Рентгеновское исследование разориентированных препаратов необходимо, чтобы получить надежную и полную информацию о кристаллическом строении глинистых минералов. Ориентированность образцов, которая дает ложные интенсивности, устранялась добавлением к образцу тонко измельченной пробки в объемном отношении 1:3. Дифракционная картина при этом ослабляется, но структурные особенности минералов выявляются более четко благодаря устранению текстуры. В большинстве случаев готовились частично разориентированные препараты, осажденные на стекло из густой кашеобразной спиртовой суспензии. Быстрое испарение спирта препятствовало ориентации частиц, это позволяло получать на дифрактограммах кроме базальных пиков $00l$ рефлексы hkl (h, k, l=0, 1, 2, 3), необходимые при установлении ди- и триоктаэдричности, политипии и дефектности глинистых минералов. В то же время отражения $00l$ использовались для фазового анализа, как качественного (на минеральную группу), так и полуколичественного. При таком способе приготовления образцов присутствующие фазы распределяются равномерно по объему, что особенно ценно для сопоставления серий дифрактограмм с целью выявления количественных зависимостей фазовых взаимоотношений от параметров опыта.

При необходимости уточнения структурных особенностей какой-либо слоистой фазы с использованием интенсивностей максимумов (например, при одномерном синтезе Фурье) готовились строго ориентированные препараты.

Исследуемый образец дезагрегировали обработкой ультразвуком и из полупрозрачной водной суспензии осаждали на покровное стекло (толщина образца не менее 0,1 мм).

Область рентгеновской съемки определяется как возможностями аппарата, так и характером образца. Гониометр ГУР-5 (ДРОН-1) или ГУР-3 (УРС-50И) с дополнительной щелью между образцом и счетчиком (ловушкой) позволяет производить съемку при углах Θ от 1 до 80°. Плохая окристаллизованность и тонкодисперсность глинистых минералов приводят к расширению максимумов на дифракционных картинах с ослаблением их интенсивности при увеличении Θ, что ограничивает область съемки примерно до 35° для медного излучения. Низкосимметричность структур большинства представителей глинистых минералов обусловливает неоднозначность индицирования часто сложных рефлексов на рентгенограммах порошков. Однозначно индицируемые максимумы типа $02\overset{+}{\underset{-}{l}}$, $20\overset{+}{\underset{-}{l}}$, $11l$ ($l=1, 2, 3, \ldots$), необходимые для определения политипии, степени разупорядоченности и прочих характеристик, как правило, локализуются в начале дифракционной картины. В связи с этим целесообразно уменьшать область съемки (CuK_α) до 20° и проводить ее от 1 до 20°; кроме того, следует брать углы 28—32°, т. е. область пика 060.

Интенсивности и положения максимумов при дифрактометрировании образцов контролировались внешним кварцевым эталоном. Это дало возможность при углах $\Theta > 10°$ и скорости движения образца 1°/мин определять межплоскостные расстояния кристаллических фаз с погрешностью $\pm 0{,}002$Å, а также сопоставлять фазовый состав продуктов, изучавшихся рентгеновскими съемками в разное время на протяжении нескольких лет.

Оптимальный режим работы дифрактометров ДРОН-1 и УРС-50И был выбран опытным путем: трубка медная с линейным фокусом БСВ-9 (БСВ-3); Ni-фильтр, 35 кВ, 20 (10) мА, щели, ограничивающие горизонтальную расходимость пучка, $0{,}5 \times 1{,}0 \times 0{,}25$ мм; $RC = 5$ с; шкалы импульсов 100, 200, 500, 1000(2000); скорость движения образца 2; 1; 0,5°/мин; скорость движения диаграммной ленты 1200 мм/ч; скорость вращения образца в собственной плоскости 60 об/мин; регистрация квантов сцинтилляционным и гейгеровским счетчиками.

Дополнительную информацию при исследовании продуктов обработки глинистых минералов давала электронная микроскопия. В сочетании с микродифракцией эта информация позволяла определять форму и размер частиц, устанавливать морфологические взаимоотношения реагирующих фаз и фиксировать начало изменения исходных материалов. Образцы, предварительно дезагрегированные ультразвуком, осаждались на угольные или ацетатные пленки и снимались на просвет при увеличении от 4000^x до $10\,000^x$ на электронном микроскопе JEM-6A в рентгеновской лаборатории ВСЕГЕИ.

Для уточнения структурных характеристик слоистых фаз, присутствовавших в образцах в незначительном количестве и вследствие этого дававших на рентгенограммах слабые, невыразительные рефлексы hkl (h, k, $l=0, 1, 2, \ldots$), использовался метод съемки косых текстур на электронографе ЭМ-4. Комплексное рентгеновское и электронографическое исследование продуктов

обработки глин позволило надежно диагностировать фазы и уточнить их структурные и морфологические характеристики, что особенно важно при изучении реакционных взаимоотношений тонкодисперсных объектов.

Изучение фазовых и структурных преобразований минералов глин начиналось с получения данных о качественном и полуколичественном составе продуктов опытов. Диагностика фаз проводилась из анализа дифрактограмм по характерным сериям рефлексов $00L$ и $HK0$ с учетом классификационных кристаллохимических критериев для слоистых силикатов [38]. При неоднозначности в интерпретации спектров от воздушно-сухих образцов препараты насыщались этиленгликолем или глицерином, прогревались при $T = 400 \div 600°$ С, обрабатывались солями K и Li по методике Р. Грин-Келли [1953]. Морфологические взаимоотношения фаз, и в частности псевдоморфное формирование новообразований по исходным продуктам, устанавливались при просмотре препаратов на электронном микроскопе. При этом тип фазы определялся на основе рентгеновских данных с учетом габитуса кристаллов и контролировался микродифракционными спектрами.

Для обнаруженных таким образом генетически связанных фаз уточнялись структурные характеристики (политипия, упорядоченность — разупорядоченность, изоморфизм, смешаннослойность и пр.) и их связь с условиями опытов. С этой целью часто проводились дополнительные эксперименты с выявлением промежуточных образований, что позволяло проследить путь от одной структуры к другой. Сочетание кристаллохимического и экспериментального подходов к изучению глинистых минералов дало возможность вскрывать механизмы реакции и устанавливать типоморфные критерии минералообразования в конкретных условиях опытов.

Упорядоченность в чередовании однородных слоев, указывающая на геометрические особенности трансформирующихся фаз, с одной стороны, и выступающая как возможный типоморфный признак — с другой, выявлялась из анализа интенсивностей и положения максимумов $H0L$, $0KL$, HKL на порошкограммах от частично разориентированных препаратов. У хорошо упорядоченных образований эти рефлексы присутствуют для всех $K = 0, 1, 2, 3, \ldots$ и характеризуются симметричным распределением интенсивности по профилю. Для таких образований по максимумам $11L$ и $02L$ определялось большинство из существующих в минералах глин политипных модификаций, например, для каолиновых минералов — 1Тк, $2M_1$, $2M_2$; для слюд — 1М, $2M_1$ и пр.

Расширение, ослабление вплоть до исчезновения рефлексов типа HKL, $0KL$, $H0L$ свидетельствовало об определенных нарушениях в кристаллической структуре слоистых силикатов. Так, обычно наблюдаемые в 1:1-структурах каолиновых минералов смещения слоев по оси b на $b/3$ приводили к лучшему проявлению рефлексов hkl, $0kl$ при $k \neq 3n$ на фоне ослабленных или отсутствующих рефлексов с $k = 3n$ (где $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$). В случае беспорядочных смещений слоев в плоскости базиса по двум осям вместо резких рефлексов hkl образуются полосы рассеяния hk с острым краем со стороны малых углов Θ. Эти полосы наблюдаются на рентгенограммах от разупорядоченных образцов в области углов $2\Theta_{CuK_\alpha} = 20 \div 40°$. При частичной разупорядоченности дифракция промежуточная между на-

блюдаемыми для полностью упорядоченных и разупорядоченных структур. Методы диагностики дефектов в 1:1-структурах каолиновых минералов приводятся в работах [25, 38; Плансон А., Чубарь К., 1977]. Для трехэтажных построек нарушение упорядоченности отмечается главным образом по оси *a* и выявляется соответственно по отражениям *h*0*l* и *hkl*.

Упорядоченность переслаивания неоднородных по составу слоев, также используемая в качестве типоморфного признака, устанавливалась из анализа положений интенсивностей максимумов 00*L* на порошкограммах ориентированных образцов. Для полностью упорядоченных структур период повторяемости по c^* определялся из целочисленной серии отражений 00*L* и соответствовал сумме толщин слоев, являющихся компонентами данной структуры. Важнейшим диагностическим критерием неупорядоченных структур было наличие в дифракционных картинах нецелочисленных серий межплоскостных расстояний базальных отражений 00*l* [8].

Природа переслаивающихся компонентов как в упорядоченных, так и неупорядоченных смешаннослойных образованиях надежно устанавливалась комплексом дополнительных обработок препаратов органическими жидкостями, минеральными солями, прогреванием при различных температурах и пр. Методы прямого определения чередования слоев для синтезированных в настоящих опытах неупорядоченных образований использовать не удалось из-за их фазовой неоднородности, на что указывали малое число порядков 00*l* и значительная асимметрия их профилей. Поэтому для установления направленности изменения этих образований в зависимости от условий опытов использовался приближенный метод количественной оценки переслаивающихся компонентов по кривым Д. Мак-Юэна [38] и по экспериментальным значениям d'_{00l} (d' — межплоскостные расстояния для частично упорядоченных смешаннослойных фаз).

Контроль за составом фаз, участвовавших в реакциях, осуществлялся на основе рентгенометрических данных, поскольку химические или спектральные анализы не могли дать необходимых сведений о химической конституции соединений полиминерального вещества, которого в условиях опытов получалось не более 50 мг. Известные зависимости состава слоистых силикатов от их строения, отражающиеся на дифракционных рентгеновских спектрах, позволили по значениям параметров элементарных ячеек и по интенсивности рефлексов 00*l* устанавливать послойное распределение катионов в исследуемых структурах, что является важным условием построения моделей структурного механизма реакций.

Изменения в составе октаэдрических сеток от Al- к Mg-членам надежно фиксировались по значению параметра *b*. При этом рентгеновские данные, суммирующие информацию от всего препарата, контролировались микродифракционными спектрами от отдельных монокристальных индивидов или их агрегатов. В случае неоднозначного определения послойного распределения октаэдрического состава по параметру *b* (например, для смешаннослойных упорядоченных образований) проводился одномерный синтез Фурье по интенсивностям рефлексов 00*l*.

Замещения в тетраэдрах Al — Si для реагирующих стабильных структур выявлялись из данных по фазовому составу (например, каолинит → частично упорядоченный слюда — монтмориллонит → слюда и пр.).

В нестабильных набухающих структурах концентрация заряда определялась по изменению их набухающих способностей, фиксируемых параметром c^*, в воздушно-сухом состоянии и после обработки органическими жидкостями и солями K, Li [Грин-Келли Р., 1953].

Замещения в межслоевой области устанавливались по вариациям параметров элементарной ячейки, главным образом c^* и в меньшей степени b. Так как набор крупных катионов, заполняющих межслоевые позиции в системе, задавался условиями синтеза, т. е. был известен и ограничен, то по данным кристаллографических параметров не составляло особого труда фиксировать их вхождение в структуру.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве исходных материалов в описываемых ниже опытах использовались природные минералы, а также Al — Si-гели. Природным каолинитам, диоктаэдрическому монтмориллониту, палыгорскиту и сепиолиту было отдано предпочтение, поскольку выбранные минералы: 1) охватывают разнообразие наиболее богатых SiO_2 и в то же время наиболее распространенных в природе представителей — от слоистых диоктаэдрических (каолинит) до псевдослоистых триоктаэдрических (сепиолит); 2) дают примеры разных мотивов структур — от двухэтажной каолинитовой к трехэтажной монтмориллонитовой и сложной псевдослоистой (сепиолит, палыгорскит); 3) содержат образования со сходным относительно простым составом, но различающиеся в структурном отношении (минералы группы каолинита), что важно для прослеживания структурных преобразований при повышенных p — T-параметрах; 4) обладают такими размерами частиц, которые позволяют без труда прослеживать их на просвет под электронным микроскопом и микродифракционно, а также эти частицы не слишком велики, чтобы долго не перерабатываться в коротких гидротермальных опытах.

Состав химически проанализированных минералов глин приводится в табл. 4. Кратко остановимся на их характеристике.

Из группы двухэтажных диоктаэдрических структур основным исходным минералом являлся каолинит из Просяновского месторождения УССР. Образец имеет вид тонкозернистого порошка, слегка окрашенного в светло-коричневый цвет, вероятно, примесями гидроокислов железа. На электронно-микроскопических снимках его тонкопластинчатые кристаллы с поперечником $\sim 0{,}5$ мкм часто имеют ограничения под углом 120°. Микродифракция от таких частиц характеризуется точечной гексагональной картиной. Рентгеновский анализ каолинита свидетельствует о его структурной упорядоченности и хорошей окристаллизованности, что фиксируется по отчетливо выраженным рефлексам $020, \overset{+}{1}\overset{=}{1}0, \overset{=}{1}\overset{+}{1}\overset{+}{1}, 02\overset{+}{1}, 02\overset{+}{2}, \ldots$ и по соотношению интенсивностей максимумов 020 и $02\overset{+}{1}$. Рассчитанные параметры элементарной ячейки: $a = 5{,}16 \pm 0{,}01$; $b = 8{,}93 \pm 0{,}01$; $c = 7{,}39 \pm 0{,}01$ Å; $\beta = 105{,}5°$; $\alpha = 92°$; $\gamma = 90°$.

Из примесей кристаллических фаз на дифрактограмме проявлены рефлексы кварца и мусковита. Пересчет результатов химического анализа на минеральный состав с учетом данных о фазовом составе свидетельствует о присутствии каолинита в количестве 92—98%. Основные минералы-при-

меси — кварц и мусковит согласно расчету составляют в образце 5—6%, что согласуется с рентгеновским определением. На долю остальных примесей (плагиоклаз, кальцит и пр.) приходится около 2%.

Наряду с просяновским каолинитом в качестве исходных минералов использовались также диккит из Туромчинского месторождения и накрит из Мурунтау (коллекция О. В. Русиновой).

Образец метагаллуазита из Михаловецкого месторождения ЧССР изучался как представитель гидратированных структур двухэтажных слоистых силикатов. На электронных снимках материал представлен главным образом «трубчатыми» и брусковидными формами с размером по b не более 12 мкм, а также пластинчатыми кристаллами. Отсутствие рефлексов $02l$, определяющих двухслойность ячейки [Звягин Б. Б. и др. 1964] на микродифракционных снимках, указывает на плохую упорядоченность его структуры. На дифрактограмме представлены главным образом пики $00l$ и полосы hk, по которым рассчитаны параметры элементарной ячейки: $a=5{,}15\pm0{,}01$; $b=8{,}92\pm0{,}01$; $c=7{,}40\pm0{,}01$Å. Из минералов-примесей наиболее отчетливо устанавливаются в незначительном количестве кварц и каолинит;

ТАБЛИЦА 4

Химический состав (вес. %) исходных материалов

Окислы	Каолинит * (Просяновское месторождение УССР; коллекция Н. В. Котова)	Каолинит (Просяновское месторождение УССР; коллекция Н. П. Вяхирева, КИМС [1965])	Метагаллуазит * (Михаловецкое месторождение ЧССР; коллекция кафедры кристаллографии ЛГУ)	Монтмориллонит ** (месторождение Аскания ГССР; коллекция кафедры кристаллографии ЛГУ)	Иллит ** (Токайские горы, ВНР; коллекция А. И. Лебедевой)	Палыгорскит (Памир; коллекция Г. Н. Клочковой [1968])	Сепиолит (Карамазар; коллекция Г. Н. Клочковой [1968])
SiO_2	46,15	47,25	44,76	50,92	49,06	56,12	60,81
TiO_2	0,58	0,48	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
Al_2O_3	36,53	36,68	36,13	17,19	29,30	11,62	5,45
Fe_2O_3	0,67	0,87	1,20	2,80	0,09	3,48	2,62
FeO	не опр.	—	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
MnO	»	—	»	»	»	»	»
MgO	0,28	0,04	0,07	4,10	1,50	9,06	16,54
CaO	0,97	0,51	0,66	2,60	0,40	не опр.	не опр.
Na_2O	0,13	0,21	0,13	0,72	0,15	»	»
K_2O	0,34	0,38	0,06	0,86	7,10	»	»
P_2O_5	не опр.	—	не опр.	не опр.	не опр.	»	»
H_2O							
$<620°$ C	»	не опр.	»	»	»	—	1,85
$<400°$ C	»	»	»	»	»	12,00	—
250—620° C	»	»	»	»	»	—	3,36
250—400° C	»	»	»	»	»	2,00	—
$<250°$ C	»	»	»	»	»	6,00	7,90
105° C	0,91	0,66	2,31	13,00	5,28	не опр.	не опр.
п. п. п.	13,81	13,54	14,75	7,62	8,00	»	»
SO_4	не опр.	0,08	не опр.	не опр.	не опр.	»	»
Сумма	100,37	100,70	100,07	99,81	100,88	100,42	98.53

* Аналитик НИИЗК ЛГУ В. Е. Потоцкая.
** Аналитик НИИЗК ЛГУ Г. М. Юрова.

последний фиксируется по слабо проявленным отражениям $00l$, $1\bar{1}0$, $1\bar{1}\bar{1}$ и т. д. Поскольку не удалось обнаружить явных признаков политипной принадлежности галлуазита $2M_1$, то приближенно его можно рассматривать как структуру, сложенную разупорядоченными гидратированными каолинитовыми слоями. С течением времени исходный галлуазит частично дегидратировался и перешел в метагаллуазит, на что указывает сокращение межплоскостного расстояния d_{002} от 9,0—8,5 до 7,4Å. Изучая, как ведут себя в сходных условиях опытов минералы каолинита и галлуазита, близкие по составу, но различающиеся по структуре, можно проследить влияние структурных особенностей исходных фаз на реакции.

Из трехслойных набухающих минералов в качестве исходного был взят диоктаэдрический монтмориллонит Асканского месторождения. Природный материал отмучивался в дистиллированной воде от механических примесей во фракции $<0{,}001$ мм. На электронном снимке образец представлен агрегатами частиц, часто закрученных по краям, с нерезкими очертаниями. Типичная микродифракционная картина от агрегатов характеризуется совокупностью диффузных колец. Наблюдаемое по ширине колец асимметричное распределение интенсивности с резким краем со стороны их внутренних частей не может быть истолковано только как результат разориентации частиц; вероятно, такое распределение может служить одним из диагностических микродифракционных критериев монтмориллонита.

Дифрактограмма монтмориллонита представлена только серией базальных отражений $00l$ и полосами hk, что указывает на полную разупорядоченность его структуры в плоскости базиса. Полученные параметры элементарной ячейки для воздушно-сухого (в. с), обработанного этилен-гликолем (э. г) и прокаленного при 500° С состояний следующие: $a=5{,}19\pm0{,}01$; $b=8{,}98\pm0{,}01$; $c_{\text{в.с}}=13{,}5\pm0{,}01$; $c_{\text{э.г}}=16{,}9\pm0{,}1$; $c_{500^\circ\text{C}}=9{,}6\pm0{,}1$Å. Дополнительные дифрактометрические исследования монтмориллонита, обработанного LiCl с последующим прогреванием до 250° С и насыщением глицерином по методике Р. Грин-Келли [1953], позволили обнаружить на дифрактограмме наряду с сильным рефлексом 9,5Å слабый пик при 18Å, тогда как при такой же обработке, но с KCl набухание структуры не проявлялось. Такое поведение минерала указывает на неоднородность образца, представленного главным образом монтмориллонитом с концентрацией заряда в октаэдрах и незначительной примесью бейделлита, в структуре которого часть тетраэдрического Si замещена на Al. Гетерогенность состава данного монтмориллонита несколько усложняет интерпретацию результатов экспериментов с его участием. Однако резко различные количественные соотношения фаз монтмориллонита (с октаэдрическим зарядом) и бейделлита (с тетраэдрическим зарядом) позволили в дальнейшем проследить фазовые реакции с участием обоих компонентов.

Химический состав образца монтмориллонита типичен для существенно алюминиевых монтмориллонитов. Однако наличие Mg и Fe указывает на возможность заполнения ими октаэдрических позиций вместе с Al. Это согласуется с несколько повышенным значением параметра $b=8{,}98$Å относительно 8,93Å чисто алюминиевого монтмориллонита. Химический анализ свидетельствует о том, что обменные межслоевые позиции в монтмориллони-

тах заполнены как двухвалентным (Ca), так и одновалентным (Na, K) катионами. Это соображение подкрепляется рентгеновскими данными: значением $c_{в.с} \approx 13{,}5$Å вместо 14,5—15,0Å для монтмориллонитов с двухвалентными межслоевыми комплексами и 12,4Å — с одновалентными. Расчет химического анализа такого образца на шесть валентных катионов [Борнеман-Старынкевич И. Д., 1964], с учетом того, что монтмориллонит диоктаэдрический, дает следующую формулу минерала: $\{3H_2O\ (K_{0,09}Na_{0,10}Ca_{0,42})\}\ (Al_{1,38}Mg_{0,46}Fe_{0,15})\ [Si_{3,85}Al_{0,15}O_{9,97}]\ (OH)_{2,03}$.

В экспериментах был использован также иллит (Токайские горы). Он представляет собой частично упорядоченную слюда-монтмориллонитовую фазу, разупорядоченную в плоскости базиса, с небольшой долей межслоевых промежутков монтмориллонитового типа без заметного количества примесей других фаз.

Образцы палыгорскита (Памир) и сепиолита (Карамазар) были тщательно препарированы и исследованы Г. Н. Клочковой [1968]: кальцит из палыгорскита удален в 5%-ной HCl, а волокна сепиолита отбирались под бинокуляром и отмучивались так, чтобы в готовой пробе рентгеновски не обнаруживалась примесь монтмориллонита. Под электронным микроскопом материал выглядел вполне однородным — спутанно-волокнистый палыгорскит и игольчатый сепиолит. Расчет химических анализов образцов проводился исходя из составов слоистых радикалов. Получено:
для палыгорскита при $[Si_8O_{20}]^{8-}$

$$(Si_{7,41}Al_{0,59})\ (Mg_{1,78}Fe_{0,35}Al_{1,22})\ O_{18,96}(OH)_{5,28}\ (OH_2)_{1,76}\ .$$

для сепиолита при $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$

$$Si_{12}\ (Mg_{5,31}Al_{1,38}Fe_{0,42})\ O_{30,51}\ (OH)_{2,66}\ (OH_2)_{4,83}\ .$$

Рентгеновская дифракционная картина образцов представлена большим количеством рефлексов с ясным разрешением пиков и симметричной их формой, что свидетельствует о хорошей окристаллизованности минералов и позволяет надежно прослеживать изменения в их структуре, происходящие при повышенных p — T-параметрах. Подробности о ДТА, ИК-спектральных и прочих характеристиках палыгорскита и сепиолита даны в работе Г. Н. Клочковой [1968].

Наряду с природными материалами в опытах широко использовались Al — Si-гели. Методика их приготовления: в водном растворе этанола растворялись навески $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и тетраэтоксисилана $Si(OC_2H_5)_4$, с помощью приливания раствора NH_4OH высаживался гель. После выпаривания, прокаливания при 550° С (до полного удаления NO_2) смесь применялась в опытах по стандартной методике. Рентгеновское исследование таких смесей не обнаруживало каких-либо новообразований, но на дифрактограммах продуктов, полученных в результате опытов, можно было ясно видеть появление фаз и прослеживать их поведение при различных обработках. Таким путем изучались: 1) характер синтеза силикатов, если строго выдержана Al — Si-стехиометрия (методика оказалась весьма ценной для прослеживания фазообразования при повышенных p_{H_2O} — T-параметрах в минералах группы каолинита, а также смежных составов); 2) механизм формиро-

вания структур по рентгеноаморфному и слоистому материалам, поскольку и то и другое исходное структурное состояние широко представлено в природе (например, весьма важно было проследить, как синтезируются по гелям и уже готовым структурам смешаннослойные фазы).

В большинстве случаев изучение гидротермальных преобразований минералов глин начиналось с постановки коротких опытов только под гидростатическим давлением ($p_{H_2O}=1\div2$ кбар) в интервале $T=100\div700°$ С. Результаты сравнивались с теми данными, которые выявлялись при длительных экспозициях и при прочих равных условиях в минерализованных гидротермальных средах. В типовых опытах навеска растворимой соли смешивалась с силикатным материалом и помещалась в Pt-ампулу, которая вкладывалась в реактор. Для легкорастворимых солей концентрация ионов быстро выравнивалась и становилась одинаковой вокруг силикатной пробы, так что при повышенных p — T-параметрах опыт практически протекал при постоянной концентрации: объем раствора в 25—30 раз превышал объем твердых фаз. После окончания опыта (закалка реактора в токе холодного воздуха, сброс давления и разгерметизация реактора) концентрация соли в растворе около ампулы определялась или на пламенном фотометре (K, Na) или трилонометрически (Ca и Mg); показатель pH раствора определялся pH-метром или индикаторной бумагой. Продукты опытов, отмытые от избытка соли центрифугированием с водой и высушенные на воздухе, подвергались рентгеновскому, электронно-микроскопическому и прочим исследованиям. В опытах с гелями чистота материала определялась спектральным анализом до и после эксперимента, она оказалась практически неизменной (примеси Mg, Na, Ca, Fe суммарно составляли $\leqslant 0{,}06$ вес.%). В экспериментах со слаборастворимыми солями составлялись их смеси с силикатным материалом в разных соотношениях. После окончания опыта проводилось рентгеновское исследование продуктов без каких-либо предварительных процедур их отмывания.

При работе с установкой типа «цилиндр — поршень» материал помещался с водой в Pt-трубке, заваренной с одного конца, уплотнялся хвостовиком сверла вручную так, чтобы вода оказалась под навеской силикатного материала. Далее противоположный конец трубки плотно закрывали и герметично заваривали. При работе с плоскими наковальнями подготовке материала оказывалось особое внимание. Отмучиванием достигалась мелкозернистость и однородность исследуемых проб. По мере необходимости поверхности наковален обновлялись полировкой с предохранительными оправками, защищавшими краевые части от заваливания.

ПОВЕДЕНИЕ СЛОИСТЫХ И СЛОИСТО-ЛЕНТОЧНЫХ СИЛИКАТОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ p — T-ПАРАМЕТРАХ

Ниже приводится основной фактический материал, освещающий процессы фазовых преобразований каолиновых минералов, монтмориллонитов, сепиолита и палыгорскита при повышенных p_{H_2O} — T-параметрах в K, Na,

Ca, Mg-хлоридных, сульфатных и карбонатных средах. Поскольку дифракционная характеристика синтетических новообразований в основном уже приводилась в публикациях, посвященных частным вопросам, остановимся подробнее на описании полей синтеза фаз по данным полуколичественной оценки содержания фаз в продуктах экспериментов. Длинная сторона каждого прямоугольника на рис. 15—18 отвечает температуре опытов, короткая соответствует 100% фаз. Разграничение полей синтеза фаз зависит в основном от точности рентгеновского полуколичественного фазового анализа и оценивается примерно в ±10—15%. По существу, оценочный уровень таких определений дает направленность процессов фазовых преобразований минералов по мере изменения температуры. Прямоугольники являются упрощенным изображением проходящих под давлением химических реакций между силикатным веществом и минерализованной паровой фазой.

КАОЛИНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ И Al — Si-ГЕЛИ

Al — Si-гели и природный каолинит + H_2O. При ознакомлении с публикациями о поведении каолинита при повышенных p_{H_2O} — T-параметрах обращает на себя внимание исследование системы Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O, проведенное Р. Роем и Е. Ф. Осборном [1954]. Двухэтажная структура каолинита, по данным этих авторов, устойчива до $T \approx 405°$ С, а трехэтажная структура Al-монтмориллонита с $Al^{IV} + Al^{VI}$ (бейделлита) — до $T \approx 420°$ С. Р. Роем и Е. Ф. Осборном выявлены также взаимоотношения таких фаз, как диаспор, пирофиллит, x-андалузит и пр. С последующими уточнениями [10, 12 и др.] система Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O представляется сейчас хорошо изученной. Работа Р. Роя и Е. Ф. Осборна до сих пор не потеряла своего значения, хотя новые исследования показали ряд ее недостатков. Например, согласно Р. Рою и Е. Ф. Осборну [1954], каолинит и монтмориллонит при $T \approx 405$ и 420° С соответственно исчезают в ходе реакций: каолинит → гидральсит + пирофиллит + Al-монтмориллонит и Al-монтмориллонит → пирофиллит + гидральсит + H_2O, но уже сами эти авторы гидральсит представляли метастабильным, что подтвердилось позднее [12].

Таким образом, взаимоотношения таких важных фаз в системе Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O, как каолинит и бейделлит, при сходстве их составов и значительном перекрытии p — T-полей устойчивости не были раскрыты детально. Остались незатронутыми также механизмы структурных преобразований слоистых силикатов в этой системе. Теоретические исследования пока не могут представить решения отмеченных задач, поэтому целенаправленное частичное повторение опытов Р. Роя и Е. Ф. Осборна представлялось необходимым. Мы учитывали, что 1) каолинит является одним из главных минералов осадочных отложений и важно знать направленность его изменений в зонах регионального эпигенеза — метаморфизма, а это невозможно без точных сведений о поведении его в «чистых» условиях — только под гидростатическим давлением; 2) без точного знания характера поведения каолинита в этих условиях нельзя в полной мере обоснованно судить о возможных тенденциях преобразования этого минерала в минерализованных

гидротермальных средах; 3) если бейделлит и каолинит действительно сосуществуют при p_{H_2O} — T-параметрах, исследованных в работе Р. Роя и Е. Ф. Осборна [1954], то каковы генетические связи двух важнейших типов структур — двухслойной каолинита и трехслойной бейделлита?

Освещение этих вопросов наиболее целесообразно начать с описания экспериментов с чистыми Al — Si-гелями.

Опыты с рентгеноаморфными гелями * состава $1Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$ до $7Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ проводились в интервале $T = 250 \div 500 \pm 10°$ С при постоянном $p_{H_2O} = 2$ кбар и экспозициях 7; 72 и 720 ч. Содержание примесных катионов Na, Mg, Fe не превышало 0,05; 0,001 и 0,001 вес. % соответственно, что было на порядок меньше, чем в гелях, которые использовались Р. Роем и Е. Ф. Осборном, очищавшим их от Na-силиката диализом, и во много раз меньше, чем в большинстве распространенных природных каолинитов. По гелям было синтезировано 11 фаз, проекции составов и их примерные количественные соотношения показаны на рис. 15. Удалось получить (особенно при больших экспозициях) хорошо окристаллизованные каолинит и пирофиллит, чего не было в опытах Р. Роя и Е. Ф. Осборна, вероятно, из-за использования ими загрязненных исходных материалов. Бейделлит же синтезируется очень плохо, в отличие от того, что наблюдается в контрольных синтезах по природным каолинитам. Хорошо окристаллизованные смешаннослойные фазы рентгеновски не устанавливаются, а Al-хлорит и гидральсит оказываются явно метастабильными фазами, поскольку исчезают в опытах с длительными экспозициями. *Kl*-глинозем, впервые синтезированный К. Таркаром и др. [1960] из Al-фольги при $p_{H_2O} = 0{,}2 \div 0{,}5$ кбар и $T = 400 \div 500°$ С, отмечается и в наших опытах; он синтезируется из гелей, обогащенных Al_2O_3.

Остановимся подробнее на выявленных экспериментально соотношениях бейделлита и каолинита. Каолинит появляется в широком диапазоне составов уже в 7-часовых опытах при $T \approx 325°$ С. Судя по слабому проявлению всех рефлексов, кроме $00l$ и $0k0$, каолинит в таких опытах слабо окристаллизован. Однако уже в 72-часовых, и особенно в 720-часовых, опытах даже при $T \approx 200 \div 250°$ С отмечается весь набор рефлексов, характерных для хорошо окристаллизованного материала. Задача определения верхнего предела стабильности этого минерала специально не ставилась, однако было выявлено, что каолинит в 72- и 720-часовых опытах исчезает при $T \approx 375°$ С с появлением пирофиллита, когда осуществляется реакция 2 каолинит = пирофиллит + бёмит + $2H_2O$. При этом бёмит, вероятно, является метастабильной фазой, поскольку в природе чаще встречается диаспор. Найденный здесь приблизительный верхний температурный предел стабильности каолинита ($\leqslant 375°$ С) согласуется с экспериментальными данными Э. Альтхауза [1966].

Бейделлит всегда появляется после каолинита. При синтезах по хорошо очищенным гелям бейделлит формируется лишь из составов, сильно обогащенных SiO_2. Более полная очистка гелей, вероятно, приведет к невозможности формирования трехслойной структуры бейделлита, и при $T \geqslant 375°$ С за счет каолинита сразу будет формироваться пирофиллит. Примеси стабилизируют слюдоподобные (с $Al^{IV} + Al^{VI}$) структуры при низких температурах.

---

* Опыты проводились совместно с А. Н. Томашенко.

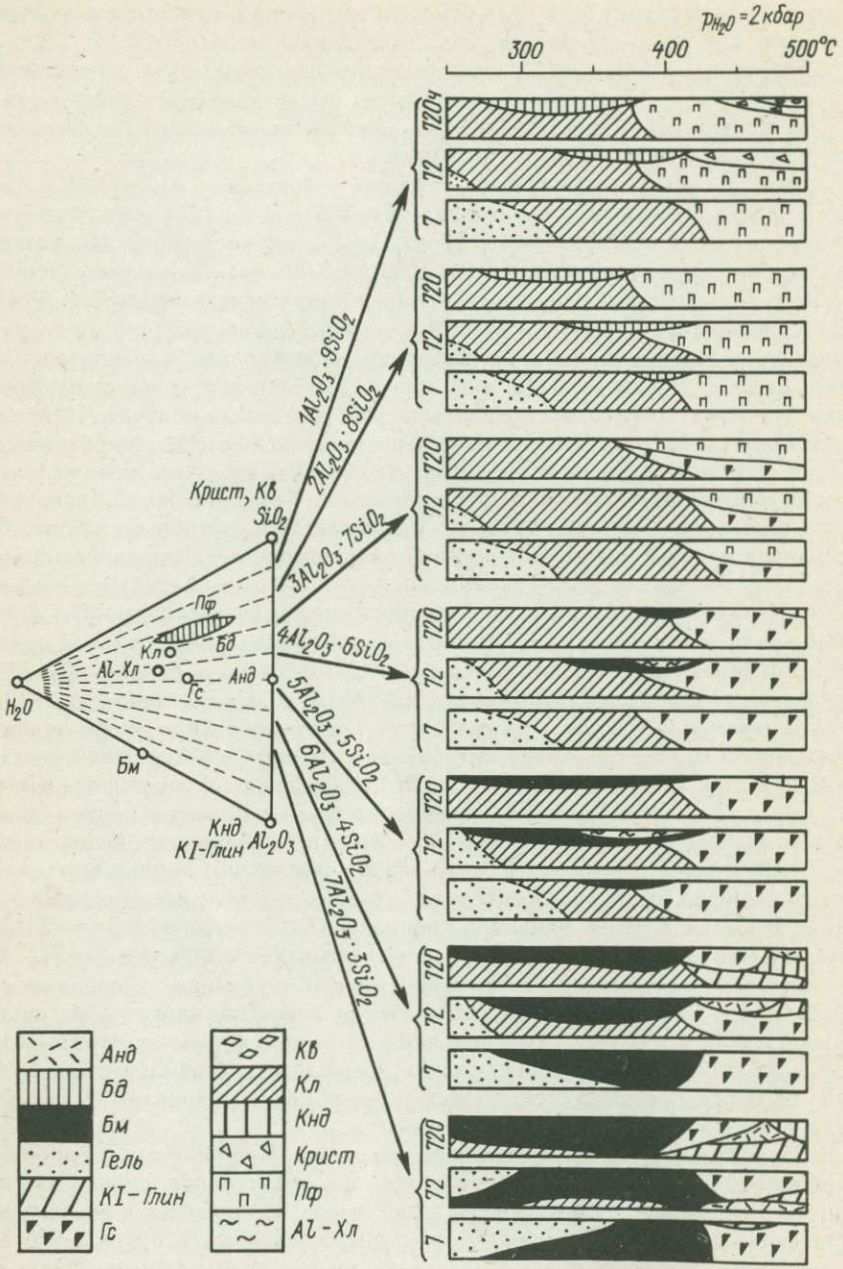


Рис. 15. Последовательность фазообразования по Al — Si-гелям разного состава в зависимости от температуры и продолжительности опытов.

Крист — кристобалит; *Глин* — глинозем; остальные обозначения фаз см. на рис. 3.

Прямые доказательства этого были получены, когда ампула с гелем состава $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ была помещена в реактор вместе с ампулой, содержащей просяновский каолинит, и они совместно были выдержаны в течение 10 сут при 350° С и $p_{H_2O}=2$ кбар [Франк-Каменецкий В. А. и др., 1972]. В этом случае по гелю был синтезирован бейделлит, никогда не отмечавшийся в серийных опытах с одними только гелями. Миграция примесей из ампулы с просяновским каолинитом в паровую фазу и далее в ампулу с гелем привела к формированию бейделлита по гелю. Такой же эффект дали опыты с Al — Si-гелями, которые выдерживались в минерализованной $CaCl_2$-паровой фазе (при концентрации соли около 2—3 г/л). Быстрое формирование бейделлита в этом случае также происходит в широком диапазоне составов и наряду с бейделлитом образуются смешаннослойные фазы. Эти фазы специально описываются ниже, их синтез является частью стадийного процесса, а формирование структуры бейделлита — одним из важных этапов этого процесса.

На рис. 16, *а* обобщены данные о полях синтеза фаз, формирующихся по природному просяновскому каолиниту с избытком чистой воды — паровой фазы ($p_{H_2O}=1$ кбар, экспозиция 3—7 сут). Выявляется разупорядочение структуры каолинита по мере расходования его в реакции с образованием упорядоченного смешаннослойного пирофиллит — монтмориллонита. Эта фаза была синтезирована Н. П. Вяхиревым и др. [1965] и в аналогичных условиях получена также в наших опытах. Повышение температуры до 400—450° С постепенно приводит к исчезновению каолинита и пирофиллит — монтмориллонита, из материала которых возникают пирофиллит + гидральсит + *x*-андалузит. По мере роста температуры до 500° С поле синтеза *x*-андалузита постепенно расширяется, и при $T \geq 500$° С это новообразование становится доминирующей фазой.

Каолинит и метагаллуазит + К-хлориды, -сульфаты, -карбонаты + H_2O. Продукты 3-часовых опытов с добавкой KCl при 290° С сохранили основные черты просяновского каолинита, хотя общая дифракционная картина по сравнению с наблюдавшейся первоначально ослаблена, а рефлексы 00*l* усилены. При $T=400$° С появляется фаза с асимметричным распределением интенсивности по профилю $d'_{001}=10{,}13$, $d'_{002}=5{,}0$, $d_{060}=1{,}500$Å. При гликоляции слабые смещения $d'_{001} \rightarrow 9{,}95$ и $d'_{002} \rightarrow 4{,}99$Å позволяют определить новообразование как смешаннослойную фазу, где кроме доминирующей слюдяной составляющей содержится небольшое количество монтмориллонитовой. Асимметрия пика d'_{001}, вероятно, свидетельствует о непрерывной серии смешаннослойных фаз с изменяющимся относительным содержанием набухающего и ненабухающего компонентов. Сохраняется и незначительное количество каолинита, несколько сжатого по c^* ($d_{001}=7{,}12$Å) в отличие от исходного ($d_{001}=7{,}14$Å).

На дифрактограмме продуктов опыта, проведенного при 490° С, присутствуют пики с $d_{001}=9{,}99$Å, $d_{002}=4{,}99$Å, $d_{060}=1{,}495$Å мусковита 1М. При гликоляции образца максимумы 002 заметно не смещаются. При увеличении температуры опыта от 400 до 490° С наряду со сжатием структуры по c^* от 10,3 до 9,99Å устанавливается сокращение d_{060} от 1,500 до 1,495Å, что свидетельствует о синтезе слюды с более совершенной структурой. В электронно-микроскопическом препарате продуктов опыта, проведенного

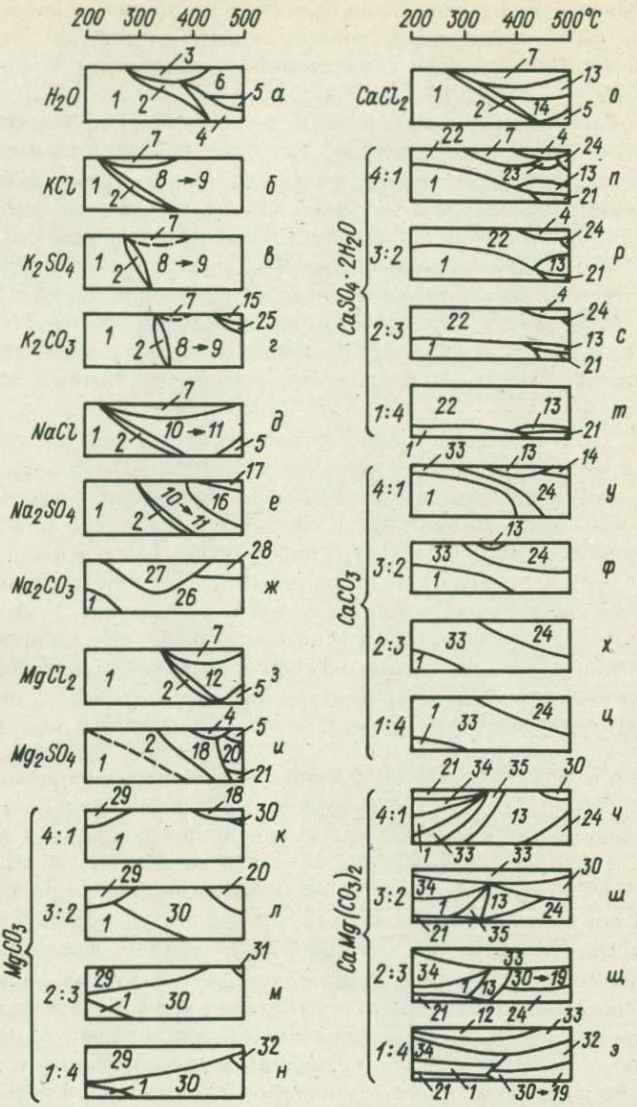


Рис. 16. Поля синтеза фаз в системах каолинит + добавки минерализаторов при гидротермальных условиях (p_{H_2O} = 1 кбар; T = 200 ÷ 500° С; 1—3 сут).

1 — исходный каолинит; *2* — тот же каолинит, разупорядоченный; *3* — упорядоченный смешаннослойный пирофиллит — монтмориллонит; *4* — гидральсит; *5* — α-андалузит; *6* — пирофиллит; *7* — бейделлитоподобная фаза; *8* — частично упорядоченный смешаннослойный К-слюда — монтмориллонит; *9* — мусковит; *10* — частично упорядоченный смешаннослойный Na-слюда — монтмориллонит; *11* — парагонит; *12* — Са-ректорит; *13* — однослойный гексагональный аналог анортита; *14* — Mg-тосудит; *15* — кальсилит; *16* — альбит; *17* — нозеан; *18* — частично упорядоченный смешаннослойный хлорит — монтмориллонит; *19* — 14Å хлорит; *20* — тальк; *21* — кварц; *22* — ангидрит; *23* — маргарит; *24* — триклинный анортит; *25* — лейцит; *26* — натродавин; *27* — анальцим; *28* — нефелин; *29* — магнезит; *30* — (Mg, Al)-серпентин; *31* — форстерит; *32* — брусит; *33* — кальцит; *34* — доломит; *35* — Al-монтмориллонит; *а* — *э* — конкретные системы; 4:1—1:4 — весовые соотношения каолинита и добавки минерализатора.

при 290° С, присутствуют гексагоны каолинита меньшего, чем в исходном материале, размера, т. е. ясно устанавливается перекристаллизация этого материала. При $T=400°$ С на фоне перекристаллизованного каолинита иногда отмечаются довольно толстые по c * гексагоны ($\sim 0{,}35$ мкм в поперечнике), обычно со сквозными отверстиями в центре, и мелкие чешуйки слюды (до $\sim 0{,}3$ мкм) с ограничениями под углами 90 и 120°. При 490° С основную массу составляет слюдяная фаза. Бесформенные чешуйки ($\sim 0{,}3$ мкм) имеют резкие контуры, встречаются также удлиненные частицы. Изредка видны реликты чешуек каолинита гексагонального габитуса. Микродифракция от чешуек слюды — это типичная гексагональная сетка; гексагоны со сквозными отверстиями имеют картину вращения по c *.

Таким образом, при $T=$ $)\div 490°$ С уже в 3-часовых опытах каолинит преобразуется в частично ,..орядоченные смешаннослойные фазы слюда-монтмориллонитового типа с содержанием набухающего компонента $\sim 10\%$. Подобная же тенденция отмечается и в 3-суточных опытах, однако начальные преобразования материала выявляются в этом случае уже при $T\approx 200°$ С (рис. 16, *б*).

При рассмотрении рентгеновских данных отчетливо устанавливается, что по метагаллуазиту образуется большее количество монтмориллонита, чем по каолиниту, а структура синтезированной слюды менее совершенная. На электронно-микроскопических снимках продуктов 3-часовых опытов, проведенных при 190—290° С, наблюдается еще много частиц трубчатой и брусковидной формы исходного метагаллуазита; отмечается разворачивание трубок. Микродифракция таких образований отличается хорошей дискретной картиной с гексагональной сеткой, как правило от двух развернутых индивидов. Полученный при 400° С монтмориллонит характеризуется микродифракционной картиной с диффузными кольцами, на фоне которых проявляются точечные рефлексы. Неполностью прореагировавшего метагаллуазита сохраняется очень мало, обычно трубки развернуты и имеют размытые контуры. При 490° С продукты представляют собой сильно диспергированную слюду.

Замена К-хлоридной гидротермальной среды на К-сульфатную, при прочих одинаковых условиях, не привела к существенным отклонениям в направленности изменения каолинита (рис. 16, *в*). Однако опыты в К-карбонатной среде (рис. 16, *г*) выявили сильное влияние на процессы возросшей щелочности среды (pH$\approx$8 по измерениям после проведения опытов). Степень минерализации раствора в отношении калия, а также давление и температурный интервал опытов при этом оставались прежними. Каолинит сохраняется в продуктах опытов до 300° С, метагаллуазит — до 250° С, в целом поведение этих минералов сходно. По мере разрушения ухудшается степень окристаллизованности каолинита, заметно уменьшается интенсивность базальных рефлексов метагаллуазита. При $T=350\div 400°$ С отмечается исчезновение примесных кварца и слюды и одновременно по каолиниту и метагаллуазиту формируется неупорядоченная слюда-монтмориллонитовая смешаннослойная фаза. Она характеризуется слабо интенсивными рефлексами $00l$ (особенно в случае метагаллуазита), которые заметно асимметричны, с типичными шлейфами со стороны больших углов Θ (d_{b02} по вершине пика равно 10,4Å) и интенсивными пиками $0K0$ и 200, а также слабой способностью к набуханию при гликоляции. Параметр b, равный 9,02Å, позволяет отнести эту фазу к диоктаэдрическим образованиям.

При 450° С в продуктах опытов появляются кальсилит (рефлексы с $d/n=4{,}35$; 3,96; 3,10; 2,58; 2,47; 2,42; 1,487; 1,455Å и др.) и тетрагональный лейцит (рефлексы с $d/n=5{,}38$; 3,44; 3,26; 2,92; 2,84; 2,36Å и пр.). Кальсилит сильно преобладает над другими новообразованиями. Это соотношение фаз сохраняется до $T=650°$ С. С увеличением температуры растет содержание лейцита и формируется диоктаэдрическая гидрослюда с $d_{001}=10{,}1 \div 10{,}2$Å, не набухающая при гликоляции (небольшое увеличение параметра c^*, вероятно, связано с вхождением Ni и Fe в новообразующуюся структуру из-за коррозии реактора). Таким образом, увеличение щелочности среды способствует переходу $Al^{VI} \rightarrow Al^{IV}$ в структуре и, как следствие, появлению уже при относительно низких температурах каркасных минералов — кальсилита и лейцита. Под электронным микроскопом их зерна имеют прямоугольные очертания и в десятки раз превосходят по размеру частицы дисперсного материала неполностью прореагировавших слоистых фаз.

Каолинит и метагаллуазит + Na**-хлориды, -сульфаты, -карбонаты** + H_2O. Появление новообразований с трехслойной структурой в 3-часовых опытах отмечается при $T \approx 390°$ С. На дифрактограммах вырисовываются максимумы слюды с $d_{001}=9{,}9$Å и частично упорядоченной смешаннослойной фазы типа слюда — монтмориллонит с $d'_{001}=11$Å. При $T=440 \div 490°$ С количество набухающего компонента в смешаннослойной фазе возрастает. Так, на дифрактограмме продукта, полученного при 440° С, выявляется асимметричный со стороны малых углов Θ пик $d'_{001}=9{,}95$—10,9Å ($d'_{002}=4{,}65 \div 4{,}76$Å), который после гликоляции образца становится асимметричным со стороны больших углов Θ, а именно $d'_{001}=9{,}0 \div 9{,}8$Å ($d'_{002}=4{,}70$Å), с обособлением максимума с $d'_{001}=12{,}23$Å (смешаннослойная фаза типа гидрослюда — монтмориллонит). Наличие пика с $d_{001}=13{,}5$Å свидетельствует об образовании самостоятельной фазы Na-монтмориллонита.

Для продуктов опытов при 490° С по сравнению с полученными при 440° С отмечается усиление рефлексов с $d'_{001}=10{,}02$ и 10,49Å ($d'_{002}=4{,}75$Å) со смещением их центра тяжести в сторону больших углов Θ к $d'_{001}=9{,}5$Å при гликоляции образца, что свидетельствует о присутствии частично упорядоченных слюда-монтмориллонитовых смешаннослойных фаз с разными соотношениями набухающей и ненабухающей составляющих. Рефлекс 060 смещается с температурой: фазы, синтезированные при 440—390° С, характеризуются $d_{060}=1{,}485$Å (как и у исходного каолинита), а при 490° С — расширенным максимумом со средним положением $\sim 1{,}481$Å. Во всем интервале температур остается не окончательно прореагировавший каолинит, перекристаллизованный и несколько сжатый по c^* с $d_{001}=7{,}12$Å. Максимумы при 5,57 и 9,0Å, отмечаемые для 490° С, вероятно, могут быть отнесены к x-андалузиту и гидральситу соответственно.

На электронно-микроскопических снимках продуктов опытов, поставленных при 390—490° С, повсеместно отмечаются крупные пластинки исходного каолинита, замещенного по краям новой фазой. Для краевой части кристалла рефлексы на микродифракционной картине расширены и появляются диффузные кольца, отвечающие, как это показало рентгеновское исследование образца по методу Р. Грин-Келли [1953], бейделлиту, тогда как центральная часть еще сохраняет дискретную картину несколько деформированного исходного каолинита. Изменение в микродифракционной картине

от дискретной к диффузной отмечается и в новообразованной тонкозернистой слюде. Возможно, этой неоднородностью кристаллов объясняется асимметричное распределение интенсивности по профилю $00l$. Как и в опытах с KCl, увеличение экспозиции снижает температуру начальных изменений материала (*рис. 16, д*).

На дифрактограмме продуктов 3-часового опыта, проведенного по метагаллуазиту при 440° С в Na-хлоридной среде, появляется максимум с $d'_{001}=10{,}37$Å, который разделяется на два ($d'_{001}=9{,}3$ и 15,2Å) после гликоляции образца. В области пика 060 вместе с сильным максимумом исходного вещества $d_{060}=1{,}483$Å появляется небольшой пик с $d/n=1{,}487$Å. Таким образом, в этих условиях фиксируется начало образования частично упорядоченной смешаннослойной фазы слюда-монтмориллонитового типа. Максимум с $d_{001}=7{,}12$Å характеризует появление сжатого по c^* примесного каолинита. Как и в опыте с KCl, отношение I_{020}/I_{001} новой фазы, образующейся по метагаллуазиту, больше, чем в том случае, когда она замещает каолинит. Под электронным микроскопом препарат представляет собой агрегаты мелкочешуйчатых образований, часто с расплывчатыми краями. Микродифракция от таких частиц — монокристальная гексагональная картина, осложненная диффузными кольцами монтмориллонита.

В Na-сульфатной среде, при прочих одинаковых условиях, начальные изменения каолинита в 3-суточных опытах отмечаются в интервале $T=300\div350°$ С (рис. 16, *е*). При $T=350°$ С уменьшается интенсивность его рефлексов $00l$, структура частично разупорядочивается. Одновременно, судя по проявлению рефлексов с d — hkl: 10,03Å—001; 4,96—002; 4,44—020 и др., смещению пиков $00l$ при гликоляции, появляется частично упорядоченный смешаннослойный монтмориллонит — парагонит, постепенно сменяющийся с повышением температуры парагонитом 1М. При $T=400\div450°$ С кроме парагонита формируются еще альбит и нозеан, которые становятся доминирующими фазами после разрушения парагонита при $T\geqslant550°$ С.

В более щелочной Na-карбонатной среде (pH $\approx$8 после опытов) каолинит неустойчив уже при $T\approx100°$ С. Как видно из рис. 16, *ж*, первым появляется гексагональный натродавин (рефлексы с $d/n=6{,}34$; 4,66; 4,12; 3,64Å и др.), к которому при $T\approx200\div250°$ С присоединяется анальцим (рефлексы с $d/n=5{,}59$; 4,84; 2,69; 2,57; 2,51Å и др.). При $T=400\div450°$ С, когда достигается температурный предел устойчивости анальцима, синтезируется нефелин (рефлексы с $d/n=4{,}97$; 4,44; 3,83; 2,99; 2,56Å и др.). Ассоциация натродавин + нефелин формируется вплоть до $T=650°$ С. В интервале $T=600\div650°$ С гексагональный натродавин переходит в свою кубическую модификацию.

Каолинит, метагаллуазит и Al — Si-гели + Mg-хлориды, -сульфаты, -карбонаты + H_2O. При 490° С в 3-часовых опытах с каолинитом получены фазы: первая с сильным рефлексом $d_{001}=13{,}76$Å (первый порядок), 4,68Å (третий порядок); вторая — $d/n=15{,}71$Å (первый порядок), 7,81Å (второй порядок). После гликоляции образца появляются отражения 16,54; 8,0 и 5,56Å, что свидетельствует о разной степени набухания синтезированных фаз. Такое поведение первой фазы, вероятно, обусловлено наличием структурных единиц, по природе близких к вермикулитовым или хлоритовым. В специально поставленных 1—3-суточных опытах (рис. 16, *з*)

при тех же p — T-параметрах выявляется, что вторая фаза лучше окристаллизовывается, характеризуется $d_{001}=28{,}4$Å и может быть интерпретирована как тосудит, т. е. частично упорядоченное 1:1-смешаннослойное образование типа хлорит — {монтмориллонит → вермикулит}. В области пика 060 имеются два асимметричных максимума: 1,490 и 1,52—1,54Å, что отвечает изменяющейся ди-триоктаэдричности синтезированных фаз. Отражения 8,84 и 5,5Å, вероятно, датируют образование гидральсита и x-андалузита. Исходного неполностью прореагировавшего каолинита остается довольно много.

На электронно-микроскопических снимках продуктов 3-часового опыта, полученных при 390° С, отмечается перекристаллизация каолинита: оформляются частицы с гексагональными очертаниями (но для некоторых пластинок микродифракционно установлено наличие диффузных колец, фиксирующих начало монтмориллонитизации чешуек). При 490° С все зерна характеризуются расплывчатыми очертаниями, имеют дифракционную картину монтмориллонита, хотя часто сохраняется их первоначальный гексагональный габитус, что свидетельствует о псевдоморфном характере таких замещений. Встречаются удлиненные щетковидные пластинки гидральсита и копьевидные кристаллы андалузита.

В продуктах, полученных по метагаллуазиту при 440° С в 3-часовых опытах в Mg-хлоридной среде, появляется монтмориллонит (пик с $d_{001}=13{,}9$Å). На электронно-микроскопическом снимке наблюдаются мелкочешуйчатый примесный каолинит с гексагональным мотивом микродифракционной картины, чешуйки с диффузными монтмориллонитовыми кольцами и псевдоморфозы монтмориллонита по исходному материалу.

В Mg-сульфатной среде в опытах с экспозициями 1—3 сут, при прочих одинаковых условиях, разупорядочение структуры каолинита отмечается начиная с $T\approx200°$ С (рис. 16, u). В интервале $T=350\div450°$ С образуется частично упорядоченный смешаннослойный хлорит — монтмориллонит (рефлексы с d — hkl: 14,2Å → гликоляция (гл.) → 15,6 — 001; 7,14 → гл. → 7,83—002; 4,69 → гл. → 5,17—003 и др.), к которому при $T=450°$ С присоединяется гидральсит (рефлексы с d/n: 8,90; 4,44; 3,40; 2,43Å и др.). При $T=450\div500°$ С хлорит — монтмориллонит не синтезируется, ослабляются рефлексы гидральсита и на смену им появляются тальк (рефлексы с d — hkl: 9,3Å—002; 4,60—020; 3,07—006; 1,53—060 и др.), кварц (рефлексы с d/hkl: 4,27—100; 3,34—101 и др.) и андалузит (рефлексы с d/n: 5,59; 4,57; 3,97; 2,78Å и др.).

Таким образом, различие в воздействии на каолинит Mg-хлоридных и Mg-сульфатных сред выявляется вполне отчетливо: в сульфатной среде не синтезируются упорядоченные смешаннослойные фазы, быстро осуществляется переход к триоктаэдрическим слоистым силикатам, возникают самостоятельные (Al, Si)-содержащие неслоистые новообразования. Это свидетельствует о более сильной деструкции каолинита в присутствии иона SO_4, чем в среде с Cl^-. В сульфатной обстановке легче растворяется Al и на смену ему в структуру поступает Mg.

Поскольку Mg-карбонат при низких p_{H_2O} — T-параметрах растворим в воде значительно слабее, чем $MgCl_2$ и $MgSO_4$, в качестве исходных материалов использовались механические смеси каолинита и $MgCO_3$ в весовом

отношении 4:1; 3:2; 2:3 и 1:4, которые загружались в Pt-ампулы и выдерживались в реакторе при $p_{H_2O}=1$ кбар; $T=250\div650°$ С; экспозиция 1 сут. Моделировались гидротермальные изменения мергелей или карбонатсодержащих глин.

В смеси 4:1 уже при $T=250\div350°$ С [Нгуен Тат Чам и др., 1974] выявляется разупорядочение структуры каолинита. Рефлексы $MgCO_3$ на рентгенограммах продуктов опыта не фиксируются, т. е. Mg растворяется в паровой фазе без заметного взаимодействия его с силикатным материалом. Первоначальная примесь щелочей не рассеивается в гидротермальной среде, а фиксируется в структуре диоктаэдрической слюды, рефлексы которой на рентгенограммах более совершенны по профилю и интенсивности. Увеличение температуры до 400—450° С приводит к синтезу частично упорядоченной (Al, Mg)-хлорит-монтмориллонитовой смешаннослойной фазы, слабо набухающей при гликоляции: $d_{001}=13{,}7\rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 15,7Å (рис. 16, *к*). Соотношение рефлексов 001—13,7 и 002—7,17Å и размытый контур пика 060 отражают переходную природу этой фазы от ди- к триоктаэдрическим образованиям. При $T=550\div650°$ С доминируют тальк + триоктаэдрическая гидрослюда и муллит, а хлорит — монтмориллониты более неустойчивы.

Увеличение доли $MgCO_3$ в смеси [каолинит: $MgCO_3=3:2$; 2:3; 1:4 (рис. 16, *л,м,н*)] повышает отношение Mg/Si до $\geqslant1{,}5$, что характерно для минералов группы серпентина. 7Å (Mg, Al)-серпентины формируются по всем трем перечисленным смесям ($T=200\div250°$ С — смесь 3:2; $T=150\div200°$ С — смеси 2:3 и 1:4). При $T=500\div650°$ С эти образования сменяются тальком + муллитом + шпинелью (смесь 3:2), тальком + форстеритом + шпинелью (смесь 2:3), форстеритом + шпинелью + бруситом (смесь 1:4).

Серия опытов была выполнена со смесью Al — Si-гель состава каолинит + $MgCO_3$ (те же соотношения — от 4:1 до 1:4) при прочих одинаковых условиях, чтобы выяснить, как влияет структурное состояние исходного материала на синтез новообразований. Каолинит в этих опытах синтезируется только по наиболее богатым Al и Si исходным смесям при $T=250\div350°$ С и характеризуется неупорядоченной структурой со слабым проявлением всех рефлексов. При $T\approx350°$ С по смеси 4:1 формируются (Al, Mg)-набухающий хлорит ($d_{001}=15{,}5\rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 16,5Å) и (Mg, Al)-серпентин ($d_{001}=7{,}19$Å). Последний сохраняется, вероятно, как метастабильная фаза вплоть до $T=650°$ С. По смеси 3:2 при $T=250\div450°$ С формируется частично упорядоченная смешаннослойная фаза (Mg, Al)-серпентин — набухающий хлорит. Эта триоктаэдрическая фаза с $d_{060}=1{,}523$Å характеризуется $d_{001}=7{,}40\div7{,}60$Å и не строго кратными этому отражению другими порядками 00*l*. Область пика 020 имеет асимметрию со стороны больших значений Θ, что свидетельствует о неупорядоченности структуры по оси *b*. Опыты с прогреванием на воздухе при 250, 350, 450° С обнаружили смещение рефлекса 00*l* этой фазы к $d=7{,}6\div7{,}9$Å. Последующая гликоляция привела к уменьшению d_{001} до 7,5Å. Таким образом, фаза сходна в структурном отношении со смешаннослойным каолинит — монтмориллонитом [8; 46] и является его триоктаэдрическим аналогом. При $T\approx550°$ С по смесям с умеренным содержанием Mg (4:1; 3:2) формируются кордиерит + гидральсит + муллит, а по смесям, обогащенным Mg (2:3 и 1:4),— форстерит + брусит.

Важным результатом опытов является синтез по каолиниту его триоктаэдрического аналога — 7Å (Mg, Al)-серпентина. Подобные же серпентины получены по различным каолиновым минералам и исследована проблема поведения политипии при переходе к триоктаэдрическим вариантам структур.

Сопоставление результатов опытов с каолинитом + $MgCO_3$ и Al — Si-гелем того же состава в Mg-карбонатной среде свидетельствует о лучшем проявлении по готовой слоистой структуре слоистых же новообразований. Неслоистые фазы — гидральсит и кордиерит образуются преимущественно по рентгеноаморфному материалу.

Каолинит и метагаллуазит + Ca-**хлориды, -сульфаты, -карбонаты** $+H_2O$. Появление новых фаз по каолиниту в 3-часовых опытах в Ca-хлоридной среде отмечается при 390° С. На дифрактограммах выявляются характерные максимумы: широкий, с $d_{001}=11{,}6 \div 14{,}1$Å (в среднем 12,7Å) и узкий с $d_{001}=21$Å, которые при гликоляции образца смещаются к 18,0 и 23,4Å соответственно. Это свидетельствует о синтезе частично упорядоченной и упорядоченной смешаннослойных фаз с переслаиванием слюдоподобных и монтмориллонитовых межслоевых промежутков.

В продуктах опыта, проведенного при 490° С, появление новых дифракционных максимумов фиксирует следующие новообразования: с $d_{001}=$ 12,7Å — монтмориллонит, с $d_{001}=23{,}2$Å — упорядоченная смешаннослойная фаза с 1:1-переслаиванием, вероятно, 10 и 13Å-составляющих и, наконец, с $d/n=8{,}85$ и 5,57Å, что отвечает гидральситу и x-андалузиту соответственно. При гликоляции образца $d/n=23{,}2 \rightarrow 26{,}8$; 13,2; 8,84; 6,60; 5,28Å (что соответствует первому — пятому порядкам базальных отражений), а $d/n=12{,}7 \rightarrow 16{,}92$; 8,84; 5,57Å (первый — третий базальные пики соответственно). Так устанавливаются два типа фаз — монтмориллонит и ректорит. Значение d_{060} для новообразованных Ca-содержащих фаз уменьшается (1,485—1,480Å) в отличие от наблюдающегося для фаз, полученных с добавками KCl (1,495Å). Не полностью прореагировавший каолинит, несколько сжатый по c^* ($d_{001}=7{,}12$Å), остается во всех опытах.

Под электронным микроскопом уже для опыта при 390° С прослеживается слабая монтмориллонитизация каолинита. Кристаллы с расплывчатым контуром характеризуются дискретной микродифракционной монокристальной картиной, осложненной диффузными кольцами, отвечающими монтмориллониту. Среди неправильных по форме чешуек исходного каолинита чаще отмечаются пластинки с гексагональными очертаниями. В продуктах опытов, полученных при 490° С, по форме кристаллов хорошо различаются четыре фазы: 1) фаза типа монтмориллонита с характерными псевдоморфозами по каолиниту (гексагоны с несколько расплывчатыми контурами, дающие типичную микродифракционную картину монтмориллонита, причем в центре иногда отмечается дискретная картина еще не полностью замещенного каолинита); 2) каолинит, сохраняющийся в небольшом количестве в виде кристалликов с гексагональными очертаниями; 3) копьевидные кристаллы x-андалузита, часто сростки с утолщением в центре зерен; 4) гидральсит с кристаллами щепковидной формы.

Как видно из рис. 16, *о*, характер фазовых изменений каолинита в Ca-хлоридной среде остается сходным и в 1—3-суточных опытах (при прочих одинаковых условиях), но среди новообразований выявляется гексагональный слоистый аналог анортита (рефлексы с d — hkl: 4,43Å — 020; 3,78—021; 2,82—022; 2,55—200 и др.).

Полученные при $T=390°$ С за 3 ч продукты изменения метагаллуазита характеризуются на дифрактограммах слабым пиком с $d_{001}=12{,}10$Å, что свидетельствует об образовании монтмориллонита, межслоевые проме-

жутки в структуре которого, вероятно, частично упорядоченно переслаиваются с промежутками слюдяного типа. При 490° С, как и в опытах с каолинитом, отмечается образование монтмориллонита с $d_{001}=13{,}18$Å, $d_{002}=6{,}56$Å и упорядоченной смешаннослойной фазы 1:1 с $d_{001}=22{,}9$Å типа ректорита, $d_{060}=1{,}485$Å. При гликоляции образца $d_{001}=13{,}18 \rightarrow 16{,}7$Å; $d_{002}=6{,}56 \rightarrow 8{,}40$Å и $22{,}9 \rightarrow 26{,}1$Å с проявлением пика 13,06Å. Небольшая примесь фаз с $d/n=8{,}70$ и 5,53Å, вероятно, относится к гидральситу и андалузиту. Слабый максимум с $d/n=7{,}06$Å принадлежит анортитоподобной фазе. В одинаковых условиях по метагаллуазиту образуется гораздо больше монтмориллонитовой фазы, чем по каолиниту.

На электронно-микроскопическом снимке продуктов опыта, проведенного при 490° С, основная масса препарата — это фаза типа монтмориллонита, контуры чешуек которой в одних участках резкие, в других — расплывчатые. Иногда наблюдаются хорошо оформленные гексагоны, но с микродифракционной картиной монтмориллонита. Встречаются частицы с точечной микродифракционной картиной, осложненной диффузными кольцами, вероятно, смешаннослойных образований, которые устанавливаются рентгеновски.

В опытах с каолинитом и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ солевую добавку, как слаборастворимое в воде при комнатных условиях соединение, примешивали в виде порошка гипса с последующим слабым растиранием смеси в агатовой ступке. Как и в опытах с добавкой $MgCO_3$, составлялись смеси с весовым соотношением каолинит: гипс = 4:1; 3:2; 2:3; 1:4. Как видно из рис. 16, *п,р,с,т,* в опытах с экспозицией 1 сут во всех смесях уже при $T \approx 200 \div 250°$ С отмечается переход гипса в ангидрит без заметных реакционных отношений его с каолинитом. В опытах со смесью 4:1 при $T=300 \div 500°$ С отчетливо проявлен этап образования сначала Са-монтмориллонита (с $Al^{IV}+Al^{VI}$), а затем маргарита. При $T=400 \div 500°$ С общим для всех смесей является синтез Са-ректорита и кварца. Оба эти новообразования фиксируются также и в опытах с самой обогащенной гипсом смесью 1:4. По смесям, обогащенным каолинитом (4:1, 3:2 и 2:3), при $T=400 \div 500°$ С фиксируются такие неслоистые фазы, как гидральсит и триклинный анортит. В отличие от наблюдавшегося в опытах с $CaCl_2$, здесь не было замечено формирования слоистого аналога анортита; обращает на себя внимание также то, что в целом не так активно происходит образование Са-ректорита. Возможно, как и в опытах с $MgSO_4$, это связано с более сильным влиянием среды, содержащей ион SO_4, на процесс общего разрушения структуры каолинита. Среди более высокотемпературных ($T \geqslant 500°$ С) фаз преобладают муллит (смесь 4:1; $T \approx 500 \div 650°$ С), гроссуляр (смеси 3:2; 2:3; 1:4; $T=600 \div 650°$ С) и волластонит (смеси 2:3 и 1:4; $T=600 \div 650°$ С).

Опыты с добавкой кальцита [Франк-Каменецкий В. А. и др., 1977], как и в случае смесей с $MgCO_3$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, проводились для шихт состава каолинит: $CaCO_3$ = 4:1; 3:2; 2:3; 1:4. Каолинит в 1—3-суточных опытах (рис. 16, *у,ф,х,ц*) реагирует с $CaCO_3$ в интервале $T=300 \div 350°$ С и исчезает при $T=300 \div 400°$ С в зависимости от состава шихты, тогда как реликтовый кальцит сохраняется в смесях 3:2; 2:3; 1:4 в продуктах даже наиболее высокотемпературных опытов (при $T=650°$ С). Во всех опытах вплоть до $T=500°$ С главным новообразованием является триклинный анортит, синтезирующийся уже при $T=300°$ С и прослеживаемый вплоть до $T=600 \div 650°$ С. Гексагональный аналог анортита образуется лишь по смеси 4:1.

Са-карбонатная среда в отличие от Са-хлоридной не способствует синтезу этой фазы. Другим низкотемпературным новообразованием в системе является Са-ректорит, синтез которого отмечается при $T=350\div400°$ С (смесь 4:1) и при $T\approx350°$ С (смесь 3:2). Фаза характеризуется приближенным к 1:1-чередованием межслоевых промежутков слюдяного и монтмориллонитового типов; например, для смеси 4:1 $d_{001}=24{,}8\rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 26,8Å, $d_{002}=12{,}4\rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 13,9Å ($T=350°$ С) и $d_{001}=25{,}2\rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 26,8Å ($T=450°$ С), а для смеси 3:2 $d_{001}=24{,}3\rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 27,1Å, $d_{002}=11{,}8\rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 13,9Å ($T=350°$ С). С увеличением температуры или добавки кальцита дифракционные пики Са-ректорита становятся шире, а интенсивность их уменьшается. Снижается также способность фазы к набуханию при гликоляции, что свидетельствует о сокращении в ее структуре количества межпакетных промежутков монтмориллонитового типа и об ослаблении периодичности 1:1-структуры по оси c*.

Как и в опытах с добавкой Са-хлорида, наиболее ранним образованием, предшествующим синтезу Са-ректорита, в коротких опытах (6 ч, при прочих одинаковых условиях) является монтмориллонит. Такой монтмориллонит с $d_{001}=13{,}6\rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 16,9Å был синтезирован по смесям каолинит: кальцит=4:1 и 3:2 при $T=350°$ С и исследован по методике Р. Грин-Келли [1953]. В гликолированном образце, предварительно насыщенном LiCl, отмытом от избытка соли и прокаленном при 250° С на воздухе, проявился пик с $d_{001}=17{,}6$Å, что позволяет отнести монтмориллонит к бейделлиту с $Al^{IV}+Al^{VI}$ в структуре. Среди высокотемпературных фаз, образующихся в исследуемой системе, выявлены гроссуляр (смесь 3:2; $T=550\div650°$ С; смеси 2:3 и 1:4, $T=500\div650°$ С), волластонит (смеси 2:3 и 1:4, $T\geqslant550°$ С), муллит (смесь 4:1, $T\geqslant550°$ С).

Каолинит и доломит. В этих опытах также использовались четыре смеси минерал: добавка=4:1; 3:2; 2:3; 1:4 [Копейкин Н. Н. и др., 1976]. Состав исходных материалов служил модельным приближением к распространенным природным образованиям типа мергелей и карбонатсодержащих глин с кварцем и диоктаэдрической слюдой. Кварц и слюда как примесь содержались в шихте среди главных минеральных составляющих. На рис. 16, *ч,ш,щ,э* видно, что при $T\approx100\div200°$ С (экспозиции 3 сут) имел место распад доломита с обособлением кальцита и выделением Mg в H_2O-паровую фазу. С повышением температуры до 300° С интенсивность пиков кальцита увеличивается, а доломита уменьшается, и именно кальцит оказывается ведущей минеральной добавкой в высокотемпературных опытах.

В случае смеси 4:1 *магний в первую очередь расходуется на формирование* монтмориллонита (рефлекс с $d_{001}=14$Å, который смещается при гликоляции образца к 17,2—17,5Å). В области проявления рефлексов 020 и 060 дифракционная картина заметно не изменяется. При $T=300\div500°$ С кальций, выделяющийся при разрушении кальцита в паровую фазу, расходуется на формирование Са-ректорита (рефлексы с $d_{001}=24{,}0\rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 17,3Å, $d_{002}=12{,}4$Å и др.) и триклинного анортита (рефлексы с $d=3{,}75$; 3,25; 3,18Å и др.). Магний при $T=400\div500°$ С идет на построение (Mg, Al)-серпентина ($d_{001}=7{,}22\div7{,}17$; $d_{002}=3{,}53$; $d_{060}=1{,}53$Å и др.). *При $T=500\div600°$ С наряду с триклинным анортитом синтезируются*

муллит (рефлексы с $d=5{,}40$; 3,40; 2,20Å и др.) и кварц (рефлексы с $d=4{,}27$; 3,33Å и др.). Такая последовательность синтеза фаз сохраняется и в случае смесей 3:2 и 2:3, но сокращается поле синтеза ректорита; по смеси 2:3 в 1—3-суточных экспериментах монтмориллонит не образуется. Вместе с тем расширяются поля синтеза анортита и (Mg, Al)-серпентина. Последний в случае смеси 2:3 при повышенной температуре сменяется 14Å-хлоритом, а при достижении $T=550 \div 600°$ С здесь же появляется гроссуляр.

При максимальной исследовавшейся концентрации доломита в интервале $T=200 \div 400°$ С синтезируется тосудитоподобная фаза ($d_{001}=30{,}4 \rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 34,5Å; $d_{002}=15{,}2$Å; $d_{020}=4{,}48$Å и др.), при $T>350°$ С образуется брусит, а при достижении $T=600°$ С отмечается появление шпинели (рефлексы с $d=2{,}50$; 2,02Å и др.). 7Å(Mg, Al)-серпентин также образуется еще при $T=600°$ С, хотя в природе этот минерал, по-видимому, не встречается в таких условиях. С целью уточнения диагностики фаз, полученных гидротермально при $T=600°$ С, образцы были прогреты на воздухе до 350 и 600° С. После прогревания до 350° С рефлекс при $d \approx 7$Å сохраняется и не смещается при гликоляции. Прогревание до 600° С привело к уменьшению интенсивности рефлекса 7Å и увеличению интенсивности рефлекса 14Å. Следовательно, в образце наряду с (Mg, Al)-серпентином присутствует примесь 14Å-хлорита.

Общей характерной особенностью синтезов по каолиновым минералам при экспозициях 3 ч — 3 сут является формирование по ним разнообразных смешаннослойных образований. Опытным путем в хлоридных, сульфатных и карбонатных средах получены важнейшие ди- и триоктаэдрические представители минералов глин, широко известные в природе. Выявление условий и причин генезиса главных их типов, особенно смешаннослойных структур, заслуживает специального обсуждения. Такой анализ и проводится ниже на минерале, включающем данные о преобразованиях монтмориллонитов и слоисто-ленточных силикатов в тех же условиях.

МОНТМОРИЛЛОНИТ

Монтмориллонит $+H_2O$. Первоначально были проведены рекогносцировочные опыты при $p_{H_2O}=2$ кбар, $T=100 \div 700°$ С с экспозициями 24 ч, чтобы выявить температурные реперы начала фазовых превращений и характер происходящих при этом реакций [Котов Н. В., Шитов В. А., 1971]. До $T=450 \div 500°$ С монтмориллонит практически не изменился, что обнаруживается по сохранению соотношения интенсивностей как рефлексов $00l$, так и полос hk. При 500° С (рис. 17, *а*) появляются кристобалит (пик при $d=4{,}04 \div 4{,}06$Å) и в небольшом количестве кварц (слабые рефлексы при $d=4{,}25$ и 3,34Å). Можно было бы предположить, что SiO_2 находился первоначально в рентгеноаморфном состоянии как примесь в исходном монтмориллоните и лишь раскристаллизовался при достижении $T=500°$ С. Однако это не подтвердилось при изучении ИК-спектров монтмориллонита (исследование проводилось на спектрографе UR-20 Ю. П. Тарлаковым). Выявилось, что SiO_2 оформился именно при разрушении исходной структуры монтмориллонита. Легкость рентгеновской диагностики кварца обеспечивает возможность прослеживать начало процесса изменения монтмориллонита.

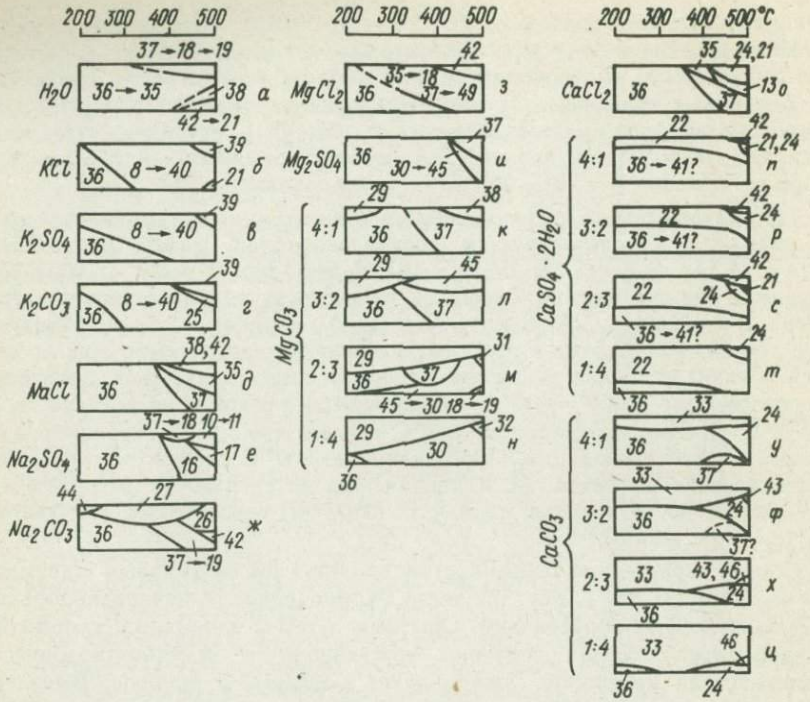


Рис. 17. Поля синтеза фаз в системах диоктаэдрический монтмориллонит + добавки минерализаторов при гидротермальных условиях ($p_{H_2O}=1$ кбар; $T=200 \div 500°$ С; 1—3 сут).

1—35 — см. рис. 16; *36* — исходный (Al, Mg, Fe)-монтмориллонит; *37* — триоктаэдрический монтмориллонит; *38* — олигоклаз; *39* — K-полевой шпат; *40* — фенгит; *41* — вермикулит; *42* — кристобалит; *43* — волластонит; *44* — *x*-цеолит; *45* — частично упорядоченный смешаннослойный (Mg, Al)-серпентин — триоктаэдрический монтмориллонит; *46* — гроссуляр.

В интервале $T=450 \div 500°$ С появляется триоктаэдрический монтмориллонит и обнаруживаются два рефлекса 060 монтмориллонитов: с $d_{060}=1{,}49$Å — диоктаэдрического и с $d_{060}=1{,}53$Å — триоктаэдрического.

При $T=600°$ С за 24 ч количество монтмориллонитов в продуктах опытов убывает, а кристобалита и кварца увеличивается. Появление рефлекса с $d=11{,}0$Å свидетельствует о формировании или сжатой формы монтмориллонита, или, скорее, неупорядоченной смешаннослойной фазы типа слюда — монтмориллонит, образующейся, вероятно, при участии в реакции обменных катионов (Na и Ca) исходного материала. Слабые пики с $d/n=3{,}18$ и 8,4Å свидетельствуют о начале появления полевого шпата и высокотемпературного кордиерита. Интенсивные рефлексы этих фаз хорошо проявлены на дифрактограмме продуктов 5-часового опыта, проведенного при 700° С. Рефлексы монтмориллонита исчезают здесь полностью. Последующие серии опытов имели своей целью изучить влияние экспозиции на характер фазовых преобразований монтмориллонита.

Рентгеновское исследование новообразований, полученных при $p_{H_2O}=2$ кбар, $T=350°$ С за 70 сут, показало: 1) отчетливое проявление ди- и три-

октаэдрической форм монтмориллонита; 2) уменьшение смещения общих для них базальных рефлексов при гликоляции образца (например, $d_{001}=14{,}5 \rightarrow$ гл. $\rightarrow 16{,}3$Å); 3) появление двух слоистых фаз, которые условно по их сильным рефлексам могут быть названы 7Å- и 25Å-фазами. При гликоляции исследуемого материала и прогревании его до 350° С на воздухе установлено, что 7Å-фаза не относится к набухающим и рефлексы при 4,70 и 3,55Å, скорее всего, также принадлежат этой фазе. Прогревание образца на воздухе при 450° С приводит к появлению небольшого пика с $d/n=14$Å. Еще лучше этот пик выявляется при прогревании материала до 550° С, но 7Å-рефлекс при этом исчезает. Описываемая фаза, вероятно, представляет собой 14Å-хлорит со слабым первым (14Å) и сильным вторым (7Å) базальными рефлексами, что обычно наблюдается и для природных хлоритов. Однако пониженная термостойкость не исключает и того, что в смеси фаз присутствует 7Å (Mg, Al)-серпентин, но не минерал каолинитовой группы, о чем свидетельствуют другие опыты. 25Å-фаза, скорее всего, может быть интерпретирована как смешаннослойная ($10+15$Å) с чередованием 1:1 межслоевых промежутков слюдяного и монтмориллонитового типов. Это подтверждается тем, что ее базальный рефлекс смещается к 28,4Å при гликоляции. Возможно, что при синтезе этой фазы имело значение присутствие в монтмориллоните в роли затравок примесных частиц бейделлита.

Электронно-микроскопические наблюдения обнаруживают заметные изменения в морфологии материала, обработанного под давлением, в сравнении с исходным. Агрегаты частиц почти всюду имеют неясные, облаковидные очертания. Изогнутые в краевых частях сростки пластин исчезают. Иногда в условиях повышенного контраста изображения на периферии таких агрегатов прослеживаются мелкие тонкие пластинки с правильными очертаниями, удлинение которых оказывается примерно перпендикулярным к контурам скопления частиц. Однако и они не представляют собой монокристальных образований.

Особое внимание уделялось исследованию ди- и триоктаэдричности материала в агрегатах. Результаты исследования под электронным микроскопом не дают ясных признаков присутствия значительного количества триоктаэдрических частиц (в отличие от рентгеновских данных). Однако на пятой от центра окружности микродифракционной картины от одного из типичных агрегатов обнаруживаются размытые рефлексы 060 повышенной интенсивности, центр тяжести которых несколько смещен к бóльшим d. Триоктаэдрические частицы присутствуют, но, вероятно, характеризуются бóльшим размером и лучшей степенью окристаллизованности, чем диоктаэдрические. Несоответствие рентгеновских и микродифракционных данных здесь, скорее, кажущееся, поскольку рентгеновская дифракция получается от большей массы дисперсного материала.

Сходную рентгеновскую картину можно наблюдать для смеси фаз в 30-суточном опыте при $p_{H_2O}=2$ кбар, $T=400°$ С. Отличия заключаются в появлении двух базальных отражений фаз, промежуточных по свойствам между монтмориллонитами и вермикулитами, с $d_{001}=11{,}7$ и 14,6Å, смещающимися к 13,9 и 16,5Å при гликоляции образца. Предположение о возникновении здесь двух форм монтмориллонитов, сильно различающихся по составу, которое складывается при рассмотрении дифрактограмм, не подтверждается после прогревания образца на воздухе последовательно при

350, 450, 550° С и гликоляции. Выявляется, что базальные рефлексы монтмориллонита становятся однотипными, и, вероятно, разделение рефлексов 00*l* следует связывать с формированием сжатой по *c* * формы монтмориллонита. 7Å-фаза не сохраняется при прогревании до 450° С. Это свойственно некоторым слабо окристаллизованным 14Å-хлоритам, но не каолинитам, которые обычно выдерживают без разрушения 1—2-часовое нагревание на воздухе до 550° С. 7Å-фаза в 30-суточном опыте отличается от таковой в 70-суточном опыте бóльшим параметром *c* (d_{002}=7,2Å по сравнению с 7,12Å) и способностью к слабому набуханию (7,2 → гл. → 7,6Å). Это свидетельствует о ее смешаннослойном характере, т. е. о неупорядоченном чередовании хлоритовых и количественно подчиненных монтмориллонитовых или вермикулитовых межпакетных прослоек, сочленяющих трехэтажные пакеты.

Дальнейшее формирование дифракционных максимумов хлорита при структурной перестройке монтмориллонита прослеживается при p_{H_2O}=2 кбар и *T*=550° С. За 3 сут образуются 10Å- и 14Åфазы, но рефлексы 00*l* их еще не разделяются, наблюдается асимметричный пик с вершинами около 11,2 и 14,5Å. Появляются также кристобалит и кварц. При гликоляции первые две фазы обнаруживают смещение рефлексов 00*l* к 13,3 и 16,3Å соответственно. Нагревание до 600° С на воздухе приводит к необратимому сжатию фаз по *c* *, что устанавливается по появлению асимметричного пика с d_{001}=9,7Å, имеющего широкий шлейф к бóльшим *d*. За 9 сут при тех же условиях отчетливо разделяются базальные рефлексы указанных фаз (d_{001}=10,6 и 14,0Å), исчезает кристобалит, увеличивается количество кварца. При гликоляции образца центры тяжести базальных рефлексов слоистых фаз смещаются к 9,5 и 14,7Å. При прогревании образца на воздухе до 600° С пик 7Å исчезает, а первые два рефлекса несколько смещаются к 10,3 и 13,0Å соответственно.

Под электронным микроскопом наблюдается, что облаковидные выделения монтмориллонитового материала сохраняют свою форму, однако в целом они представляют собой агрегаты более окристаллизованных пластинок. Пятое кольцо микродифракционной картины, полученное от агрегатов, расщепляется, что свидетельствует о наличии ди- и триоктаэдрических фаз, присутствующих в сопоставимых количествах. Последовательное сужение поля зрения диафрагмированием позволяет из всего разнообразия пластинок в агрегате выделить лишь две с центрально-симметричной точечной микродифракционной картиной, когда по положению рефлексов 060 можно уверенно отнести одну к ди-, а другую — к триоктаэдрической. Диоктаэдрическая фаза в агрегатах чаще всего представлена пластинками псевдогексагонального или почти прямоугольного габитуса, тогда как триоктаэдрическая — в среднем более мелкими, менее прозрачными частицами с неправильной или овальной формой. Количественно диоктаэдрический материал в препарате преобладает над остальным.

Таким образом, при 550° С исходный монтмориллонит разрушается с образованием слоистых фаз и с высвобождением SiO_2 в форме метастабильного кристобалита в коротких опытах и стабильного кварца в продолжительных. Судя по наблюдениям над расположением рефлексов с некратными порядками при 10 и 14Å и по способности слоистых фаз к набуха-

нию можно полагать, что они представляют собой частично упорядоченные смешаннослойные образования слюда-{монтмориллонит → вермикулитового} и хлорит-{монтмориллонит → вермикулитового} типа соответственно. Увеличение экспозиции опытов приводит к уменьшению содержания *межпакетных промежутков монтмориллонитового типа* и к лучшей окристаллизованности частиц. Поскольку исходный монтмориллонит имеет существенно Al — Mg — Si-состав, щелочи и Ca в качестве обменных катионов, можно полагать, что «слюдяная» и «хлоритовая» составляющие смешаннослойных образований, скорее всего, представлены пирофиллитоподобной и 14Å-хлоритовой фазами соответственно. Синтез простых по структуре слоистых фаз *осуществляется постепенно через промежуточные* частично упорядоченные смешаннослойные образования с уменьшением доли межпакетных промежутков монтмориллонитового типа.

Поскольку ни опыты при 450—500° C, ни экспозиции 30—70 сут не привели к 100%-ному выходу стабильных ассоциаций минералов при разрушении монтмориллонита (хотя и позволили при $p_{H_2O}=1 \div 2$ кбар выявить основную направленность фазовых и структурных его *преобразований*), важно было проследить, скажется ли на характере разрушения монтмориллонита (при прочих одинаковых условиях) большее давление. Монтмориллонит исследовался на установке типа «цилиндр — поршень» при $p_{H_2O}=10$ кбар (см. рис. 13) в 24-часовых опытах, сопоставимых по температурам и экспозициям с вышеописанными экспериментами.

При $T=300°$ C дифракционные картины материала, подвергнутого давлению и исходного, оказались похожими. Различия в поведении материала при 2 и 10 кбар отмечаются при 400° C: раньше формируется кварц и, как примесь, слюдоподобная, не поддающаяся более точному определению фаза при сохранении способности неразрушившегося монтмориллонита к набуханию с гликолем. Судя по появлению пика с $d_{060}=1{,}537$Å, как и в описанных выше опытах, происходило выделение триоктаэдрического монтмориллонита.

Фазообразование при 500° C и 10 кбар сопоставимо с подобным же процессом в опытах при $T=600°$ C, $p_{H_2O}=2$ кбар и экспозиции 24 ч или в опытах при $T=550°$ C, $p_{H_2O}=2$ кбар и экспозиции 9 сут. Выделяются *кварц и полевой шпат, что свидетельствует* о переходе Ca и Na в каркасную структуру. Слоистый материал реорганизуется с формированием сжатой формы монтмориллонита ($d_{001} \approx 10$Å) и частично упорядоченных смешаннослойных фаз двух типов: 1) хлорит — {монтмориллонита → вермикулита} с $d_{001}=13{,}2$ → гл. → 15,3Å; 2) количественно подчиненной диоктаэдрической слюда-монтмориллонитовой фазы с $d_{001/001}=10{,}37$ → гл. → 9,88 + 15,3Å. Хлорит-{монтмориллонит → *вермикулитовая*} *фаза сходна с 14,0Å-фазой* в вышеописанных экспериментах и, вероятно, является ее структурно слабооформленным аналогом. При $T=600°$ C и $p_{H_2O}=10$ кбар характер новообразований по монтмориллониту сходен с таковым для условий $T=650 \div 700°$ C и $p_{H_2O}=2$ кбар. Образуются кордиерит + полевой шпат + кварц + триоктаэдрическая слюда. Роль повышенного давления сводится к снижению температуры образования безводных фаз.

В целом сопоставление экспериментальных данных при давлениях 2 и 10 кбар позволяет прийти к заключению, что 5-кратное увеличение

гидростатического давления не приводит к исчезновению водосодержащих фаз хлоритового и других типов до $T \approx 500°$ С, если вода присутствует в избытке. Ускоряются процессы фазовой перестройки в направлении создания более устойчивых структур.

Следующая серия опытов проведена для системы более сложного состава: в реактор с холодным затвором (см. рис. 10) одновременно помещались две Pt-ампулы с монтмориллонитом (Асканское месторождение) и иллитом (Токайские горы). При $p_{H_2O} = 0{,}9$ кбар в течение 24 ч эти материалы не контактировали между собой непосредственно, так как ампулы были просто закрыты Pt-крышками. Однако это не могло мешать гидротермальному переносу материала, растворимого в паровой фазе. При $T \leqslant 400°$ С наблюдается следующее: 1) структура монтмориллонита сокращается по c^* в воздушно-сухом состоянии до 12,9Å по сравнению с 14,5—15Å для вышеописанных опытов, сохраняя ту же способность к набуханию с гликолем (до 17,1Å); 2) появляется триоктаэдрический монтмориллонит; 3) формируются кристобалит и полевой шпат, которые только под гидростатическим давлением образовывались при 450—500° С и 500—600° С соответственно. При 500—550° С к ним присоединяется кварц, а при 550—600° С высокотемпературный кордиерит. Интенсивность пиков полевого шпата увеличивается, а кристобалита — ослабляется. В интервале $T = 550 \div 600°$ С неуспевший разложиться монтмориллонит сжимается по c^* до 11,6Å и уменьшается его способность к набуханию (11,6 → гл. → 16,9Å). При 600—650° С за 24 ч монтмориллонит и кристобалит исчезают полностью и выявляются высокотемпературный кордиерит, кварц, полевой шпат, немного триоктаэдрической слюды ($d_{001} = 9{,}97$Å, $d_{060} = 1{,}53$Å) и следы муллита. Тем самым подтверждается перенос щелочей в паровой фазе из ампулы с иллитом в ампулу с монтмориллонитом.

Монтмориллонит + К-хлориды, -сульфаты, -карбонаты + H_2O. При $T = 200°$ С за 3—22 ч по монтмориллониту, обработанному в 0,5М К-хлоридной среде, синтезируется (рис. 17, *б*) слюдоподобная структура [Гойло Э. А. и др., 1977]. Значение $d_{001} = 10{,}0$Å (вместо 10,5Å в 3-часовых опытах в воздушно-сухом состоянии) и меньшая набухаемость при гликоляции свидетельствуют о понижении содержания монтмориллонитовой составляющей в синтезируемой фазе с увеличением экспозиции опытов. Количество сжатой структуры не возрастает в опытах до $T = 300°$ С, что указывает на постоянный источник материала для ее образования — бейделлитовую примесь в образце. Повышенный фон между рефлексами $00l$ при 10,0 и 17,0Å после гликоляции образца, указывающий на появление в продуктах смешаннослойных образований типа слюда — монтмориллонит, в 22-часовых опытах отмечается при 200° С, в отличие от наблюдавшегося при 300° С в 3-часовых опытах. Усиление рефлекса с $d_{001} = 10{,}2$Å в гликолированном образце ($T = 300°$ С), особенно в 44-часовом опыте, обусловлено увеличением содержания ненабухающих межслоевых промежутков. Дифрактограммы гидрослюд, образующихся при $T = 400 \div 500°$ С за 22 ч, выявляют лишь рефлексы $00l$ и полосы hk, что свидетельствует о разупорядоченности слоев в плоскости базиса. Возрастание для них параметра b на 0,02Å по сравнению с отмечаемым для исходного монтмориллонита, скорее всего, определяется вхождением К в межпакетные фиксированные

позиции. При $T=500°$ С наряду с незначительным количеством гидрослюды образуются кварц и высокотемпературный санидин.

Характер изменения монтмориллонита в К-сульфатной среде (рис. 17, *в*) сходен с тем, который выявлен при добавке KCl. При $T=200\div300°$ С монтмориллонит сжимается по *c* *, уменьшается его способность к набуханию при гликоляции, увеличивается параметр *b* ($d_{060}=1{,}496\div1{,}500$Å). В гликолированных образцах отмечается характерное для частично упорядоченных слюда-монтмориллонитовых смешаннослойных фаз расщепление рефлексов: при 200° С 14,0 → гл. → 9,06 + 17,7Å, при 300° С 12,6 → гл. → → 9,94 + 18,4Å. Постепенно к $T=400°$ С число межслоевых промежутков монтмориллонитового типа этой фазы сокращается настолько, что она уже оказывается почти ненабухающей, а при $T\approx500°$ С образуется типичная диоктаэдрическая слюда. Начиная с $T\approx500°$ С появляется также моноклинный К-полевой шпат.

Переход от монтмориллонита к мусковиту через серию частично упорядоченных смешаннослойных слюда-монтмориллонитовых фаз сохраняется и в опытах с добавкой K_2CO_3 (рис. 17, *г*). Возросшая щелочность гидротермальной среды (pH≈8 после опыта) сказывается уже при $T\leqslant400°$ С: появляются санидин и тетрагональный лейцит. К-слюда в условиях повышенной щелочности среды неустойчива, как и каолинит в системе каолинит $+K_2CO_3+H_2O$, поскольку Al переходит из Al^{VI} в Al^{IV} [Франк-Каменецкий В. А. и др., 1972].

Монтмориллонит + Na-хлориды, -сульфаты, -карбонаты + H_2O. Дифракционные картины монтмориллонита, испытанного в гидротермальных условиях с добавкой NaCl в течение 22 ч (рис. 17, *д*), изменяются, как и при 3-часовых воздействиях. Если в воздушно-сухом состоянии до опыта $d_{001}=13{,}4$Å, что соответствует переслаиванию трехслойных пакетов с двумя или одним слоями молекул воды в (Ca, Na)-форме монтмориллонита, то в образце, обработанном NaCl при $T=100\div500°$ С, $d_{001}=12{,}4$Å, что соответствует наличию одного слоя молекул воды. Отмечаемые более ясно, чем при коротких выдержках, усиление интенсивности рефлексов 00*l* при $T=200\div400°$ С и ослаблении *hk*0, *h*00 и 0*k*0 может быть связано с изменением ориентации чешуек, их кривизны. Поскольку образцы для рентгеновского исследования приготавливались в строго одинаковых условиях, изменение интенсивности отмеченных рефлексов целесообразно приписать выпрямлению изогнутых чешуек. При $T\approx400°$ С в 3—22-часовых опытах выявляется расщепление рефлекса 060 на 1,49 и 1,52Å, указывающее на обособление ди- и триоктаэдрических разновидностей. При $T=450\div500°$ С в продуктах опытов наряду с такими монтмориллонитами образуются кристобалит и олигоклаз. Образование олигоклаза обусловлено реализацией обменных Ca и Na.

Как видно из рис. 16, *е*, с добавкой Na_2SO_4 диоктаэдрический монтмориллонит сохраняется до $T=350\div375°$ С. При $T\approx400°$ С формируется триоктаэдрический монтмориллонит, который далее постепенно сменяется упорядоченным смешаннослойным хлорит — монтмориллонитом ($d_{001}=$ 14,8 → гл. → 16,4, $d_{060}=1{,}536$Å и др.). Синтез этой фазы наблюдается вплоть до $T\approx450°$ С. Затем синтезируются частично упорядоченные смешаннослойные Na-слюда-монтмориллонитовые фазы и при $T=500°$ С — пара-

гонит. Образование этих фаз как бы задерживается по температуре относительно наблюдавшегося в системе с NaCl. Это связано с развитием при $T \geqslant 350°$ С новообразований с каркасной структурой — альбита и нозеана. Последний формируется более интенсивно и начиная с более низких температур, чем в опытах с каолинитом + Na_2SO_4.

В присутствии добавки Na-карбоната диоктаэдрический монтмориллонит неустойчив уже при $T \approx 150°$ С (рис. 17, *ж*). Вероятно, за счет наиболее глиноземистой части его состава образуется цеолитовая *x*-фаза, которая при $T \approx 250°$ С сменяется анальцимом. Последний синтезируется вплоть до $T = 450 \div 470°$ С. Попутно с синтезом анальцима при $T \approx 350°$ С происходит формирование триоктаэдрического монтмориллонита, который с повышением температуры постепенно преобразуется в хлорит через промежуточную частично упорядоченную хлорит-монтмориллонитовую фазу. Повышение температуры до 450° С приводит к общему сокращению в продуктах опытов доли слоистых фаз в связи с синтезом неслоистых: анальцима, гексагонального натродавина и кристобалита. Повышенная щелочность среды препятствует синтезу Na-слюд.

Монтмориллонит + Mg-хлориды, -сульфаты, -карбонаты + H_2O. Добавка $MgCl_2$ в 22-часовых опытах при $T = 200 \div 500°$ С приводит к изменению ди- и триоктаэдричности монтмориллонита (рис. 17, *з*) [Гойло Э. А. и др., 1977]. При $T = 250°$ С от рефлекса с $d_{060} = 1{,}50$Å через непрерывный фон обособляется максимум с $d_{060} = 1{,}52 \div 1{,}53$Å, появляются пики с $d_{020} = 4{,}55$ и $d_{200} = 2{,}60$Å, фиксирующие образование триоктаэдрической фазы. При неизменности положений рефлексов 00*l*, в воздушно-сухом состоянии при 250° С появляется слабый пик с $d_{002} = 6{,}5 \div 7{,}1$Å, усиливающийся с возрастанием температуры до 500° С, что типично для триоктаэдрических вермикулитов и хлоритов. Особенно монтмориллонит изменяется при $T = 500°$ С: интенсивность его рефлексов ослабляется и в гликолированном состоянии появляются серии отражений с иррациональными значениями d_{00l}. Рефлексы с $d'_{001/001} = 15{,}5$, $d'_{002/002} = 7{,}62$, $d'_{003/003} = 5{,}21$, $d'_{004/005} = 3{,}49$Å (и т. д.) отнесены к частично упорядоченному смешаннослойному переслаиванию хлорита и монтмориллонита, а отражения с $d'_{001,\,001(002)} = 8{,}84$, $d'_{002/003} = 4{,}98$, $d'_{003/005} = 3{,}22$Å (и т. д.) — к частично упорядоченному смешаннослойному переслаиванию талька и монтмориллонита. Если последняя фаза — триоктаэдрическая и, скорее всего, образовалась за счет триоктаэдрического монтмориллонита, то первая — диоктаэдрическая и является продуктом преобразования диоктаэдрического монтмориллонита.

Кроме того, в образце при 250° С обнаруживается упорядоченная смешаннослойная фаза, вероятно, типа слюда — монтмориллонит (рефлексы с $d_{001} = 24{,}0$Å в воздушно-сухом состоянии и 28,0Å — в гликолированном). Иногда отмечаются ее рефлексы более высоких порядков. Появившись при $T = 250°$ С, эта фаза прослеживается без увеличения количества до $T = 500°$ С, на что указывает неизменность интенсивности рефлекса с $d_{001} = 24{,}0$Å. Ее образование, скорее всего, связано с примесью в образце бейделлита, Ca и Na.

Из неглинистых фаз при $T = 450 \div 500°$ С по сильному рефлексу с $d/n = 4{,}04$Å зафиксировано образование кристобалита. Электронно-микроскопические и микродифракционные наблюдения для $T = 500°$ С под-

твердждают переход начального монтмориллонита в триоктаэдрические фазы. Облаковидные агрегаты частиц, как правило, характеризуются раздвоенными диффузными кольцами с $d_{060}=1{,}50$ и 1,53Å и с фоном между ними. Однако самостоятельных рефлексов 060 с промежуточными значениями d_{060} выявить не удалось.

В присутствии добавки сульфата магния (рис. 17, *и*) диоктаэдрический монтмориллонит сохраняется до $T\approx400°$ С. В интервале $T=400\div450°$ С синтезируются две триоктаэдрические фазы: монтмориллонит ($d_{001}=$ 14,6 → гл. → 16,5; $d_{003}=4{,}81$ → гл. → 5,53; $d_{005}=3{,}15$ → гл. → 3,33; $d_{060}=1{,}53$Å) и частично упорядоченный смешаннослойный 7Å(Mg, Al)-серпентин — монтмориллонит. Слабое набухание последнего при гликоляции (например, $d_{001}=7{,}12$ → гл. → 7,23Å) свидетельствует о небольшой доле межслоевых промежутков монтмориллонитового типа в структуре.

Как видно из рис. 17, *к*, добавка Mg-карбоната при $T=300\div350°$ С приводит к преобразованию диоктаэдрического монтмориллонита в его триоктаэдрическую разновидность (смесь 4:1) [Нгуен Тат Чам и др., 1974] Глиноземистая часть минерала при реакции с Na и Ca межпакетных позиций переходит в плагиоклаз. Увеличение содержания Mg-карбоната в исходном материале (смесь 3:2; рис. 17, *л*) снижает температуру ди → три-перехода. В обоих случаях высокий фон между рефлексами 060 при 1,50 и 1,53Å указывает на присутствие доли новообразований, где ди → три-переход за время опыта не завершался. Наряду с монтмориллонитом по этой смеси формируется также частично упорядоченный смешаннослойный 7Å (Mg, Al)-серпентин — монтмориллонит. Фаза характеризуется способностью к набуханию (например, при 350° С $d_{001}=7{,}40$ → 7,69Å), если синтезы осуществляются по смесям, не богатым $MgCO_3$ (3:2 и 2:3; рис. 17, *л, м*).

При увеличении добавки Mg-карбоната образуется разновидность этой фазы, все более приближающаяся к обычному 7Å(Mg, Al)-серпентину с $d_{001}\approx7{,}10$Å (см. рис. 17, *м, н*). При $T\approx500°$ С в случае смеси 2:3 отмеченные слоистые фазы через частично упорядоченный смешаннослойный хлорит — монтмориллонит переходят к 14Å-хлориту. Затем формируется форстерит. По смеси 1:4 в этих же условиях синтезируется брусит, вероятно, в результате такой реакции разрушения Mg-карбоната, когда Mg не успевает прореагировать с силикатным материалом.

Монтмориллонит + Ca-хлориды, -сульфаты, -карбонаты + H_2O. При экспозиции опытов 22 ч, как и при более коротких, исходный монтмориллонит в среде с добавкой $CaCl_2$ (рис. 17, *о*) стремится к перестройке структуры с образованием двух своих разновидностей — с ди- и триоктаэдрическим заселением октаэдрических позиций. Это фиксируется по отчетливому проявлению рефлекса с $d_{060}=1{,}533$Å, который наряду с пиком 060 при 1,500Å обнаруживается на дифрактограмме образцов, испытанных при $T=400\div500°$ С за 22 ч и при $T=300°$ С за 44 ч, и усилению рефлекса с $d_{002}=7{,}3$Å в воздушно-сухом состоянии. Фон между рефлексами при 1,50 и 1,53Å, наблюдаемый в 3-часовых опытах (например, при $T=450°$ С), с увеличением выдержки до 22 ч ослабевает с обособлением крайних значений рефлексов. Это предполагает постепенный переход от ди- к триоктаэдрическим образованиям.

Максимум с $d_{001}=23\div24$Å в 22-часовых опытах проявляется при $T=250°$ С, но не усиливается при повышении температуры до 400° С, что указывает на преобразование бейделлитовой примеси. При $T=400\div500°$ С интенсивность рефлексов $00l$ этой фазы возрастает примерно в 5 раз с появлением кратных порядков в воздушно-сухом и гликолированном состояниях; например, при $T=450°$ С $d_{001}=25{,}2\rightarrow27{,}6$; $d_{003}\rightarrow7{,}31$; $d_{007}=3{,}66\rightarrow3{,}86$; $d_{008}\rightarrow3{,}2$Å и т. д. Одновременно с усилением рефлексов $00l$ фазы с $d_{001}=24$Å возрастает интенсивность рефлекса с $d_{060}=1{,}480$Å, что свидетельствует о ее диоктаэдрической природе. Увеличение количества этой фазы в продуктах опытов при $T=400\div500°$ С предполагает ее образование по монтмориллониту.

Различные пути формирования смешаннослойной фазы по образцу исходного монтмориллонита при $T=400°$ С фиксируются также по изменению ее значения d_{001} в воздушно-сухом и гликолированном состояниях для разных температур опытов. Так, до $T=400°$ С упорядоченная смешаннослойная фаза имеет положение рефлекса 001 при $23{,}5\rightarrow27{,}1$Å, тогда как при $T=400°$ С $d_{001}=27{,}4\rightarrow30{,}2$Å, при $T=450°$ С $d_{001}=25{,}2\rightarrow27{,}6$Å, при $T=500°$ С $d_{001}=24{,}1\rightarrow26{,}8$Å. Это указывает на образование упорядоченных смешаннослойных фаз типа слюда–монтмориллонит 1:1 при $T\leqslant400°$ С и хлорит (вермикулит?) — монтмориллонит при $T\geqslant400°$ С. Хлоритовая (вермикулитовая?) составляющая при увеличении температуры опытов от 400 до 500° С постепенно преобразуется в слюдяную. При $T=450\div500°$ С появляется полевой шпат. Одновременно кристаллизуется кварц, что фиксируется по усилению рефлексов с $d_{100}=4{,}25$ и $d_{101}=3{,}32$Å. По серии рефлексов с $d_{110}=6{,}41$, $d_{\bar{2}01}=4{,}04$, $d_{1\bar{3}0}=3{,}74$, $d_{130}=3{,}62$, $d_{220}=3{,}13$Å полевошпатовая фаза может быть отнесена к плагиоклазу с содержанием анортитовой составляющей 90—100%. Как только исходный монтмориллонит преобразуется в ди- и триоктаэдрические разновидности при $T=400°$ С, резко возрастает содержание упорядоченной смешаннослойной фазы одновременно с ослаблением максимумов монтмориллонита, а при $T=450\div500°$ С появляется плагиоклаз.

На электронно-микроскопических снимках продуктов опыта при 500° С выявляются образования с облаковидными формами и пластинчатые фазы с резкими очертаниями; микродифракционные картины от агрегатов, как правило, характеризуются раздвоенными рефлексами с $d_{060}=1{,}53$ и 1,50Å, отвечающими ди- и триоктаэдрическим слоистым фазам. Если от фаз с расплывчатыми очертаниями диффузные кольца с d_{060} до 1,55Å наиболее интенсивны, то фазы с резким контуром характеризуются дискретной точечной картиной от разориентированных частиц с $d_{060}=1{,}50$Å. Из сопоставления с рентгеновскими данными можно полагать, что первая фаза отвечает триоктаэдрическому монтмориллониту, а вторая — диоктаэдрической упорядоченной смешаннослойной фазе.

Как видно из рис. 17, *п* — *т*, добавка гипса к монтмориллониту приводит к синтезу меньшего числа новообразований по сравнению с тем, что выявляется в опытах с $CaCl_2$. Сам гипс при $T\leqslant200°$ С переходит в ангидрит без полного израсходования во всех исследованных смесях (от 4:1 к 1:4). Монтмориллонит сохраняет свою диоктаэдричность и при $T=450\div500°$ С лишь слабее набухает. Примерно к этому же температурному интервалу

приурочен синтез кристобалита, кварца и триклинного анортита, что обусловливает обогащение реликтового монтмориллонита Mg и Fe. Окончательное разрушение его при $T \geqslant 500°$ С приводит к формированию магнезиально-железистых фаз — кордиерита (смесь 4:1) и талькоподобной фазы (смеси 4:1; 3:2; 2:3). В случае смеси монтмориллонит: гипс = 1:4 при $T \geqslant 500°$ С среди силикатных фаз выявляются лишь кварц и анортит.

Наличие в системе добавки $CaCO_3$ (рис. 17, *у — ц*) приводит к разложению монтмориллонита при более низких температурах (300—400° С). В случае смесей, не слишком богатых Ca, намечается два сопряженных процесса: обособление триоктаэдрического монтмориллонита и реакция силикатной части материала, обогащенной Al и Si, с $CaCO_3$, при этом образуются триклинный анортит (смесь 4:1) и триклинный анортит + волластонит (смесь 3:2). При повышенном содержании $CaCO_3$ отчетливых признаков разделения исходного монтмориллонита на ди- и триоктаэдрические составляющие не отмечается и анортит преобладает при $T = 350 \div 500°$ С. С повышением температуры до 500° С образуются анортит + волластонит + гроссуляр (смесь 2:3) и анортит + гроссуляр (смесь 1:4). Во всех опытах не наблюдается полного израсходования кальцита в реакциях.

Монтмориллонит с добавкой доломита. В гидротермальных условиях (смеси минерал: добавка = 4:1; 3:2; 2:3; 1:4) монтмориллонит преобразуется в зависимости от поведения доломита [Копейкин Н. Н. и др., 1977]. Исходный доломит распадается с образованием кальцита и выделением Mg в паровую фазу при $T \leqslant 300°$ С. С повышением температуры интенсивность этого процесса возрастает. В смеси с монтмориллонитом доломит также становится неустойчивым, но разлагается на $CaCO_3$ (твердая фаза) + Mg (в растворе при $T \approx 200 \div 300°$ С). Понижение температуры распада доломита, вероятно, объясняется взаимодействием силикатного материала и гидротермального раствора с поглощением Mg и Ca обменными позициями структуры монтмориллонита. Триоктаэдрический монтмориллонит ($d_{020} =$ 4,52 и $d_{060} = 1{,}52$Å) формируется по исходному диоктаэдрическому при $T = 300 \div 400°$ С, набухание сохраняется прежним.

В опытах с повышенными концентрациями Mg (смеси 2:3 и 1:4) при температуре до 500° С вместо триоктаэдрического монтмориллонита образуются частично упорядоченная смешаннослойная фаза хлорит — монтмориллонит и хлорит. Для более точной диагностики этих фаз образцы прокаливались на воздухе при 400 и 600° С. Если после прогревания образца до 400° С (синтезированного при 400° С, смесь 1:4) 7Å- и 14Å-рефлексы на дифрактограмме сохраняются с незначительным их смещением в область малых углов Θ при последующем насыщении гликолем, то после прокаливания при 600° С рефлекс 7Å исчезает с одновременным увеличением интенсивности 14Å-рефлекса. В образце, синтезированном при 500° С (смесь 1:4), после прокаливания до 600° С увеличивается интенсивность 14Å-рефлекса и сохраняется 7Å-пик, но снижается его интенсивность. Следовательно, образцы содержат 14Å-хлоритовую фазу, а в последнем из них (1:4), вероятно, присутствует примесь 7Å (Mg, Al)-серпентина.

При 400—500° С в смеси 4:1 синтезируется ректорит ($d_{001} = 24{,}7 \rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 27,3Å; $d_{002} = 12{,}4$Å и др.). С повышением концентрации Mg (смесь 1:4) формируется тосудитоподобная фаза ($d_{001} = 32{,}4 \rightarrow$ гл. $\rightarrow$ 34,5Å; $d_{002} =$

15,4 → гл. → 17,0Å; d_{020}=4,48Å и др.). При T=500÷600° С по смеси 4:1 в небольшом количестве отмечаются частично упорядоченная смешаннослойная фаза слюда — монтмориллонит, слюда — тальк. В интервале 400—500° С появляются анортит и диопсид. Анортит синтезируется только по смесям 4:1 и 3:2. При более высоких температурах по смеси 2:3 образуются гроссуляр (d=2,96; 2,65; 2,44Å и др.) и монтичеллит (d=3,62; 2,88; 2,83Å и др.), а по смесям 2:3 и 1:4 — ромбический пироксен (d=3,20; 2,96; 2,88 и др.). Можно предполагать, что 1:1-смешаннослойные фазы формируются по бейделлитовой примеси в монтмориллоните.

ПАЛЫГОРСКИТ

Палыгорскит + H_2O. При p_{H_2O}=0,8÷2 кбар и T=325÷350° С в опытах с экспозициями 1—5 сут за счет палыгорскита возникает монтмориллонит (рис. 18, *А*, *а*). Появление его фиксируется по рефлексу с d_{001}=14,7 → глицерин → 18Å. После прокаливания на воздухе до 600° С d_{001}=9,9Å. Монтмориллонит — диоктаэдрический, d_{060}=1,485Å; однако судя по широкому

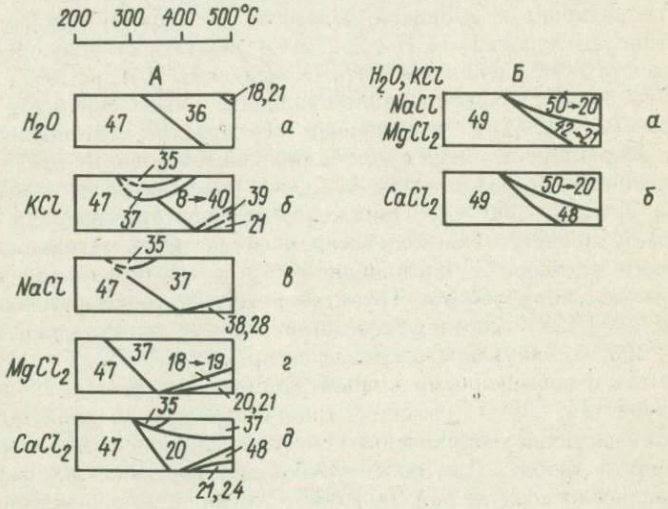


Рис. 18. Поля синтеза фаз в системах палыгорскит (*А*) и сепиолит (*Б*) + добавки минерализаторов при гидротермальных условиях (p_{H_2O}=1 кбар; T=200÷500° С; 1—3 сут).

1—46 — см. на рис. 16 и 17; *47* — исходный палыгорскит; *48* — тремолит; *49* — исходный сепиолит; *50* — Mg-монтмориллонит (тальк *).

рефлексу 060 среди новообразований возможна примесь и триоктаэдрического монтмориллонита. Начиная с $T \approx 500°$ С все лучше синтезируется частично упорядоченная хлорит-монтмориллонитовая смешаннослойная фаза. Рефлекс при ~14Å для T>400° С уже не смещается к ~18Å для образца, насыщенного глицерином, и не сокращается так четко до 9,9Å для образца, прокаленного при 600° С. При 650° С смешаннослойная фаза не набухает и переходит в хлорит. Постепенно при T>450° С синтезируется кварц.

Превращение монтмориллонита в хлорит в зависимости от давления, так же как и от температуры, можно проследить по появлению на дифрактограммах рефлексов кварца, высвобождение которого из структуры монтмориллонита является ранним признаком ее разрушения: чем больше образуется хлорита, тем больше высвобождается кварца. С повышением давления этот процесс проходит интенсивнее. В интервале $T=600\div700°$ С и $p_{H_2O}=0{,}8\div2$ кбар в ассоциации с хлоритом оказываются высокотемпературный кордиерит и тальк.

Палыгорскит + KCl + H_2O. При $p_{H_2O}=1$ кбар в интервале $T=300\div350°$ С палыгорскит в присутствии KCl, как и в опытах без добавок, превращается в монтмориллонит (рис. 18, *А, б*). Рефлекс 060 фазы — размытый с $d_{060}=1{,}500\div1{,}535$Å и с повышением температуры до 450° С изменяет свою форму: центр тяжести его перемещается от 1,500 к 1,535Å. При 400—500° С и $p_{H_2O}=1$ кбар пик d_{001} монтмориллонита сокращается до 12,3Å, а после насыщения глицерином наблюдаются отражения 17,8 и 9,0Å (широкий рефлекс), что указывает на присутствие частично упорядоченной смешаннослойной фазы слюда — монтмориллонит. При 500—550° С d_{001} еще сокращается до 10,5—10,3Å; после обработки глицерином рефлекс расщепляется на два: 9,7 и 11,0Å, что указывает на уменьшение доли промежутков монтмориллонитового типа в смешаннослойном образовании. Одновременно появляются отражения К-полевого шпата. В условиях более высоких температур возникновение отражения с $d=10{,}0$Å, не смещающегося при насыщении образца глицерином, свидетельствует о формировании слюды. При $T=650°$ С отмечаются рефлексы К-полевого шпата, талька и кварца.

Палыгорскит + NaCl + H_2O. В присутствии NaCl при $T=300\div350°$ С появляется монтмориллонит, который в условиях опытов сохраняется до 600° С. Он переходит в хлорит (рис. 18, *А, в*), как отмечалось, только в присутствии H_2O. Минерал относится к неупорядоченной форме ($d_{001}=14{,}7\div11{,}0$; $d_{060}\approx1{,}500$Å), межпакетные промежутки которой становятся однородными при насыщении глицерином ($d_{001}=17{,}8$Å) или при прогревании. При 350° С центр тяжести широкого рефлекса 060 монтмориллонита перемещается к $d_{060}=1{,}529$Å, что свидетельствует о появлении триоктаэдрической разновидности. При $T\geqslant400°$ С и $p_{H_2O}=1$ кбар образуются плагиоклаз и нефелин. Отражения 9,3 и 3,12Å, скорее всего, принадлежат тальку. В продуктах кратковременного опыта (~10 мин) при 860° С судя по дифракционным данным обнаруживаются тальк, нефелин, плагиоклаз.

Палыгорскит + $MgCl_2$ + H_2O. Изменения палыгорскита при $p_{H_2O}=1$ кбар впервые обнаруживаются в интервале 250—300° С (рис. 18, *А, г*). На дифрактограммах выявляются рефлексы монтмориллонита ($d_{001}=14{,}7$ → глицерин → 17,8 → прокаливание → 9,8 Å). Минерал представлен своей триоктаэдрической формой, слабо окристаллизован, с широким пиком 060 ($d_{060}=1{,}499\div1{,}527$Å), центр тяжести которого смещен к 1,527Å. При 400—450° С появляются пики с $d_{002}=7{,}7$ и $d_{004}=3{,}57$Å, принадлежащие судя по поведению образца при насыщении глицерином частично упорядоченному смешаннослойному хлорит — монтмориллониту. С повышением температуры эта фаза постепенно сменяется триоктаэдрическим

хлоритом, который почти не проявляет способности к набуханию, устойчив при прокаливании на воздухе. В опыте 450° С для монтмориллонита в прокаленном состоянии рефлекс при 9,8Å несколько расширяется к малым углам Θ и затем расщепляется. Способность к набуханию при этом уменьшается, т. е. монтмориллонит неустойчив при повышенных температурах. Вместо этого минерала появляется неупорядоченное смешаннослойное образование типа монтмориллонит — вермикулит. При повышенных температурах возникают новые фазы — тальк и кварц, в интервале 600—650° С отмечаются только тальк + кордиерит + кварц.

Палыгорскит + $CaCl_2$ + H_2O. Дифракционная картина палыгорскита сохраняется без изменений в низкотемпературных опытах до 300° С. При $T \geqslant 300°$ С палыгорскит разлагается (рис. 18, *А, д*) с образованием монтмориллонита ($d_{001}=14,7 \rightarrow$ глицерин $\rightarrow 17,8 \rightarrow$ прокаливание $\rightarrow 9,9$ Å). Рефлекс 060 монтмориллонита при 350° С — широкий и в целом совпадает с отражением 0.12.0 палыгорскита ($d=1,499$Å). При $T>350°$ С центр тяжести широкого рефлекса 060 смещается: 1,524 (400° С); 1,529 (450° С); 1,531Å (500—550° С). *Это свидетельствует о формировании двух форм монтмориллонита:* ди- и триоктаэдрического. Последний постепенно преобразуется в амфибол тремолит-актинолитового ряда и в гексагональный аналог анортита. При 450—550° С наблюдаются два слабых пика с $d/n=8,5$ и 7,35Å этих минералов соответственно. При $T>300°$ С вместе с монтмориллонитом появляется тальк* (гидратированная форма минерала) с $d_{002}=9,6$Å, затем в более высокотемпературных условиях (450° С) — с $d_{002}=9,3$Å. Присутствие кварца выявляется по наличию рефлексов 4,24 и 3,34Å. С повышением температуры появляется рефлекс 3,20Å, принадлежащий анортиту; монтмориллонит исчезает при 550—600° С.

Палыгорскит + NaCl + $CaCl_2$ + $MgCl_2$ + H_2O. При $p_{H_2O}=1$ кбар и $T=250 \div 450°$ С палыгорскит разрушается с образованием монтмориллонита и талька, к которым при 450° С присоединяется плагиоклаз (~№ 30), а при 500° С — триоктаэдрический хлорит. При $T>500 \div 550°$ С здесь, как и в опытах с одним только NaCl, нарушается соотношение Mg/Si в исходных материалах из-за выноса SiO_2 из ампул (вероятно, в форме силиката Na) во флюидную фазу. Под крышками ампул и за их пределами в рабочем объеме с повышением температуры опытов образуются игольчатые (до 2—3 мм) кристаллы амфиболов, моноклинного пироксена, оливина.

СЕПИОЛИТ

Сепиолит + H_2O. До $T=300°$ С при $p_{H_2O}=0,8 \div 2$ кбар в 1—2-суточных опытах сепиолит сохраняет свою кристаллическую структуру неизменной. Однако уже при 300—350° С он переходит в Mg-монтмориллонит и тальк* (рис. 18, *Б,а*). Образование талька за счет сепиолита схематически можно представить следующим образом (принимаются идеализированные формулы):

$$3Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \rightarrow 8Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 4SiO_2 + 10H_2O;$$

освобождающийся кремнезем синтезируется в форме кристобалита.

Тальк при 350° С представлен своей гидратированной разновидностью с d_{002}=9,7Å. С возрастанием температуры от 350 до 700° С это значение постепенно уменьшается до 9,4Å. Хотя тальк образуется при 325° С, формирование его при разных p — T-параметрах проходит по-разному. В интервале 400—500° С повышается содержание мелкокристаллического талька в пробе, так как на дифрактограммах при все большей температуре отмечается увеличение интенсивности всех его рефлексов. При 500—700° С частицы укрупняются и ориентируются преимущественно по базису. Тальк лучше синтезируется при более высоком давлении.

С повышением давления за 22—48 ч разрушение сепиолита заканчивается при меньших температурах. С этим же связана и более ранняя кристаллизация кристобалита. Наибольшее количество кристобалита отмечается при 500° С и p_{H_2O}=2 кбар. Начиная с 500° С вместо кристобалита образуется кварц. Формирование кварца происходит интенсивнее при повышенном давлении.

Сепиолит + KCl, NaCl + H_2O. В присутствии хлоридов K и Na до $T \approx 350°$ С сепиолит не испытывает никаких видимых изменений, но при 400° С на дифрактограммах кроме отражений, характерных для этого минерала, выявляется рефлекс 002 гидроталька* d=9,5Å (специального структурного исследования этой фазы не проводилось; гидротальком здесь условно названа частично дегидратированная форма Mg-монтмориллонита). Аналогичный процесс наблюдается и в опытах без добавок. Выше 400° С по сепиолиту образуются тальк + кристобалит. Если проследить изменение интенсивности пиков 002 талька и 101 кристобалита, то выявляется, что при $T \geqslant 450°$ С кривая I_{002}/I_{101} более заметно возрастает в опытах с NaCl, чем с KCl. Рефлекс 101 кристобалита в опытах с KCl при $T \geqslant 450°$ С возрастает более резко, чем в присутствии NaCl. В опытах с NaCl тальк формируется несколько более окристаллизованным. При $T \geqslant 400°$ С с разрушением сепиолита образуется форстерит, вероятно, благодаря локальному возрастанию в исходной смеси отношения Mg/Si. Нарушение Mg/Si-стехиометрии осуществляется в краевых частях ампул, где Si легче может выноситься в раствор, возможно, при образовании силиката Na. Подтверждением служит обнаружение примазок и щеток кристаллов силикатов Mg (особенно в высокотемпературных опытах) под крышками ампул. Продукты изменения сепиолита в присутствии NaCl в 10-минутном опыте при T=860° С состоят из кварца, антофиллита, пироксена и небольшой примеси плагиоклаза.

Сепиолит + $MgCl_2$ + H_2O. Добавка $MgCl_2$ к сепиолиту сдвигает состав системы в направлении Mg-монтмориллонита и талька. За 24 ч при 300° С формируется тальк сначала с d_{002}=9,6Å и далее с 9,3Å (450° С). При 650° С тальк разрушается с образованием энстатита (рефлексы 2,86; 1,47Å и др.). Расход необходимого для формирования этих фаз Mg обнаруживается по уменьшению концентрации этого элемента в растворах.

Сепиолит + $CaCl_2$ + H_2O. Дифракционная картина сепиолита, обработанного под давлением 1 кбар за 22 ч в присутствии $CaCl_2$, сохраняется без изменений до $T \leqslant 350°$ С (рис. 18, *Б,б*). При 350° С образуются тальк* с d_{002}=9,6Å и амфибол актинолит-тремолитового ряда. С увеличением температуры до 650° С дифракционная картина новообразований сохраняется и становится все более четкой.

Сепиолит + NaCl + $CaCl_2$ + $MgCl_2$ + H_2O. В присутствии смеси добавок при p_{H_2O} = 1 кбар и 300° С за 22 ч сепиолит сменяется тальком* и далее обычным тальком, который сохраняется до 650° С.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ СЛОИСТЫХ И СЛОИСТО-ЛЕНТОЧНЫХ СИЛИКАТОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Обсудим изложенный выше фактический материал, чтобы выявить общие закономерности структурного механизма преобразований слоистых силикатов в гидротермальных условиях и приложить полученные экспериментальные данные к проблемам *минерало- и петрогенезиса на основе* термодинамического анализа установленных процессов. Обе эти задачи являются взаимосвязанными. Первая касается типизации конкретных реакций и механизмов структурных преобразований (с установлением последовательности этапов, выделением промежуточных и конечных структурных построек и пр.), вторая — обсуждения на расчетной основе $p - T - X$-параметров протекания процессов и сопоставления их с аналогичными параметрами в природе. При рассмотрении некоторых проблем *иногда возникала необходимость* дополнить представленный выше фактический материал новыми экспериментальными данными. Введение таких вставок облегчит понимание материала.

ТИПЫ СТРУКТУР И СОСТАВЫ СЛОИСТЫХ И ПСЕВДОСЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Большинство составов слоистых силикатов, как уже отмечалось, может быть схематично изображено на диаграмме с вершинами MgO — Al_2O_3 — SiO_2. На рис. 19 сопоставлены такие составы и приведены схемы структур отвечающих им минералов в проекции на плоскость *ac*. Проекции подчеркивают различные сочетания Si — O-тетраэдрических и Al — OH- и Mg — OH-октаэдрических сеток, связанных в пакеты.

Составы тяготеют к сторонам SiO_2 — Al_2O_3 и SiO_2 — MgO диаграммы. Хотя в структурном отношении ди- и трисиликаты сходны, поскольку характеризуются наличием однотипно построенных дитригональных Si ($\pm$Al) — O-сеток, они имеют и весьма существенные различия. В октаэдрах диоктаэдрических слоистых силикатов на каждую элементарную ячейку приходится по два иона Al (обычно с частичным замещением на Mg и Fe), в случае триоктаэдрических — по три Mg (как правило, также с частичным его замещением на Al и Fe). Пределы Al — Mg — Fe- и Si — Al-замещений ограничены.

Более дробными особенностями структур являются такие, которые связаны с характером сочленения смежных (Si, Al) — O-сеток между собой. Обычные и хрупкие слюды с межпакетными K, Na, Ca отличаются от пиро-

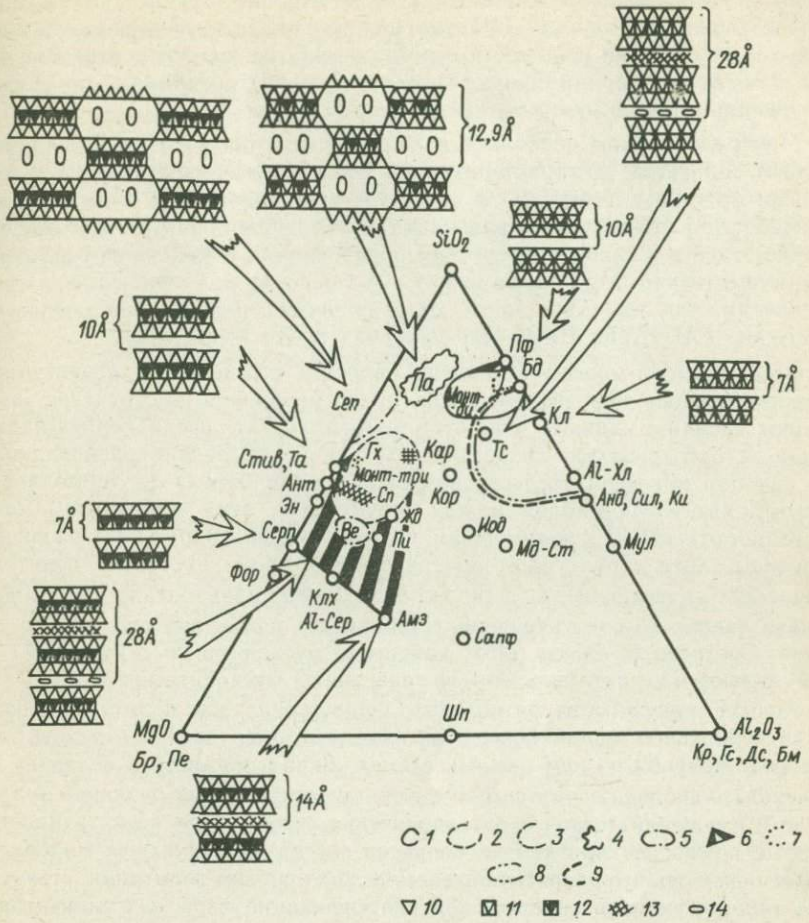


Рис. 19. Состав и структурные мотивы некоторых слоистых, псевдослоистых и сопутствующих им неслоистых силикатов в системе $MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$ (*проекция на безводное основание тетраэдра*).

Поля составов: *1, 2* — монтмориллонитов (*1* — диоктаэдрических, *2* — триоктаэдрических), *3* — сепиолитов, *4* — палыгорскитов, *5* — вермикулитов, *6* — смешаннослойных фаз (преимущественно частично упорядоченных), *7* — пирофиллит — бейделлита, *8* — пирофиллит — Al-хлорита, *9* — бейделлит — Al-хлорита; фрагменты структур: *10* — Si — O-тетраэдры, *11* — Al — OH, O-октаэдры, *12* — Mg — OH-октаэдры; *13* — бруситовый и гидраргиллитовый слои хлоритов; *14* — молекулы воды и обменные катионы; фазы: *Кар* — карденит, *Жд* — жадеит, *Фор* — форстерит; остальные обозначения фаз см. на рис. 3.

филлита и талька, где пакеты сочленены водородными связями, от монтмориллонитов, где межпакетные позиции заняты гидратированными катионами или молекулами воды, и от хлоритов, имеющих бруситовые или гидраргиллитовые межпакетные постройки. В основе разделения слоистых силикатов на двух- трех- и смешаннослойные лежит признак повторяемости главного мотива их структур по оси *c* *, что также отражено на рис. 19. К двухслойным относятся каолинит и серпентин, к трехслойным — пирофиллит и

тальк, к упорядоченным смешаннослойным — диоктаэдрический тосудит и триоктаэдрический хлорит — монтмориллонит. Некоторые смешаннослойные фазы из-за большой сложности своего состава не получили отражения на рис. 19, однако принципиальных отличий в построении их структур по сравнению с перечисленными не отмечается.

Минералы группы сепиолита и палыгорскита относятся к слоисто-ленточным силикатам и характеризуются сочленением трехэтажных пакетов талькового типа в ленты, как в структуре амфиболов. При сходстве структур [38 и др.] эти минералы различаются по содержанию Al и Mg: сепиолит можно отнести к триоктаэдрическим образованиям с заселением октаэдров преимущественно Mg, палыгорскит — условно к ди- триоктаэдрическим силикатам, так как одна часть октаэдрических позиций заполнена Mg, а другая — Al [Дриц В. А., Александрова В. А., 1966].

Особенностью многих силикатов является различие их структур при сходстве составов. Среди минералов группы каолинита по структуре различаются каолинит, диккит, накрит и метагаллуазит, среди серпентинов — клино- и ортохризотил, лизардит и другие более редкие разновидности. До сих пор нет доказательств возможности обратимых (в термодинамическом смысле) переходов между структурами этих минералов, что не позволяет отнести их к полиморфам, поэтому они фигурируют как различные *политипы*. Хотя структурно-геометрическая сторона проблемы политипии сейчас для многих минералов достаточно хорошо разработана [4, 11 и др.], однако вопрос об относительной устойчивости политипов еще только ставится. Согласно Б. Велду [45], например, мусковиты со структурой 1Md и 1M являются метастабильными по сравнению с мусковитами $2M_1$.

Многие минералы, вероятно, могут существовать как политипные формы из-за небольших различий в их химизме, которые удается отразить лишь на более подробных, чем рис. 19, схемах. Вклад примесей в величину ΔZ^T может быть вполне сопоставимым с вкладом структурных различий (разворотов и смещений тетра- и октаэдрических сеток). При всех трудностях, которые возникают при увязке вопросов состава и структуры минералов, вполне очевидно, что разработка генетических проблем политипии, структурного типоморфизма и генетической классификации слоистых силикатов — перспективное направление.

Генезису структур минералов глин ниже будет уделено основное внимание. Важно знать, каким образом одни из них преобразуются в другие при изменении p_{H_2O} — T-условий, каков механизм взаимопереходов политипов. Эти вопросы обсуждаются на конкретных примерах.

ТРАНСФОРМАЦИОННЫЙ ХАРАКТЕР СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ СЛОИСТЫХ И ПСЕВДОСЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Если проявление топотаксии при дегидратации каолинита в условиях недостатка воды не вызывает сомнений [Бриндли Г. В., Накахира М., 1959], то оставалось неясным, каким образом одни структуры преобразуются в другие в гидротермальных синтезах. Априорно можно предполагать две крайние возможности: 1) полный распад исходной структуры на ионы,

атомы (и т. д.) и синтез из этих составляющих новообразований; 2) структурные перестройки (трансформации) исходных фаз и такое формирование новообразований, когда фрагменты структур унаследуются в ходе синтеза. Оба пути вероятны, и ниже специально рассмотрен приведенный фактический материал под углом зрения возможностей, вытекающих из экспериментов.

Обратимся сначала к синтезам по уже готовым структурам (минералы групп каолинита, монтмориллонита, слоисто-ленточных силикатов), затем к синтезам по рентгеноаморфным гелям, когда исходный материал находился в деструктурированном состоянии.

Структурная преемственность при гидротермальных изменениях минералов группы каолинита

Бейделлитизация каолинита. Как видно из рис. 16, одной из главных черт фазовых преобразований каолинита начиная с коротких экспозиций опытов (1—3 ч) и $T \leqslant 500°$ С является синтез по этому минералу преимущественно слоистых силикатов. Общая особенность этих фаз — наличие алюмокремнекислородных сеток с дитригональным мотивом структуры и диоктаэдрических Al — Mg — OH-сеток, сочленяющихся в пакеты. Двухслойная постройка каолинита сменяется трехслойными и затем, с повышением температуры, упорядоченными или частично упорядоченными многослойными постройками бейделлита и смешаннослойных фаз соответственно. Как правило, это сопровождается частичным разупорядочением структуры не окончательно прореагировавшего каолинита, что отмечается по закономерному уменьшению интенсивности рефлексов $11\bar{0}$, $1\bar{1}\bar{1}$, 021—$02\bar{1}$ и др., но с сохранением рефлексов hkl с $k=3n$ (где $n=1, 2, 3, \ldots$). Последнее свидетельствует о смещении пакетов по оси b * на длину, кратную 3. Таким образом, ранними изменениями каолинита являются такие его структурные преобразования, которые ведут к частичному деструктурированию, далее к разрыву сильных ионно-ковалентных Si — O-связей, что и выявляется при синтезе алюмосиликата с трехслойной структурой — бейделлита.

Важные сведения о характере этих процессов дают электронно-микроскопические и микродифракционные наблюдения над продуктами, полученными как только под гидростатическим давлением, так и с добавками минерализаторов (рис. 20). В первом случае (рис. 20, *а*) гексагоны каолинита обрастают по периферии щеткой мельчайших пластинок бейделлита. Этот процесс заметно развивается лишь за 5—7 сут. В центре гексагонов сохраняется точечная микродифракционная картина (неизмененный материал), тогда как от агрегатов кристаллов бейделлита получается типичная для монтмориллонитов микродифракционная картина с характерным сочетанием колец и с наложением рефлексов. Новообразования бейделлита, даже внешне оформленные, с прямоугольными контурами пластинок, представляют собой скопления кристаллитов. Во втором случае, при наличии минерализаторов (рис. 20, *б*), формирование бейделлита по каолиниту иное. Бейделлит развивается от периферии к центральным частям пластинок каолинита, которые за время 1—3 ч не утрачивают гексагонального габитуса.

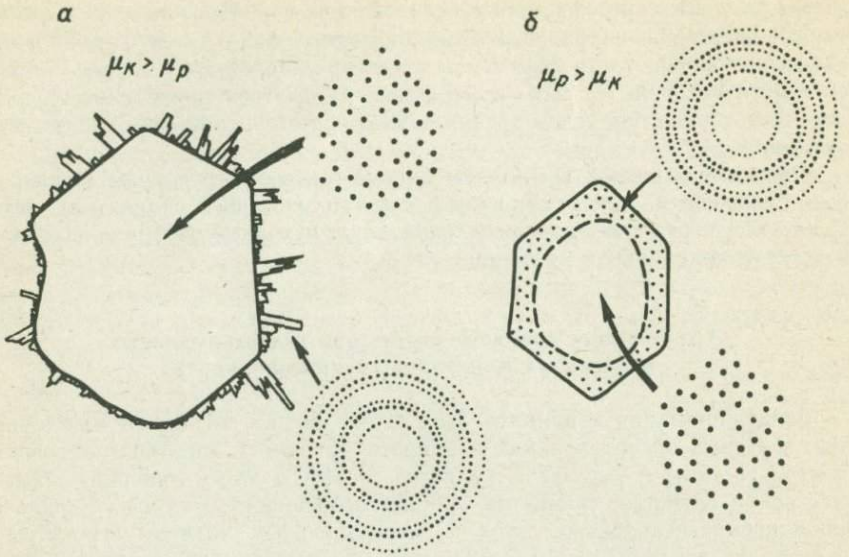


Рис. 20. Схема формирования бейделлитоподобной фазы в гидротермальных условиях под давлением.

а — нарастание бейделлита на гексагон каолинита, когда примесей в кристаллической фазе больше, чем в паровой; *б* — замещение бейделлитом каолинита в слабоминерализованных гидротермальных растворах (60 000°); μ — химический потенциал в кристаллах ($\mu_к$) и растворах ($\mu_р$). Точечная микродифракционная картина относится к реликтам каолинита, диффузные кольца — к новообразованной бейделлитоподобной фазе.

Это свидетельствует о псевдоморфном замещении каолинита бейделлитом, т. е. о перестройке без полного распада. Агрегаты кристаллов новообразований не развиваются до значительных размеров и не оформляют свои кристаллографические очертания.

Из сопоставления этих наблюдений выявляется роль добавок — стабилизаторов новообразуемой трехслойной структуры бейделлита по двухслойной структуре каолинита. Если концентрация примесей (Mg, Fe, Ca и пр.) в пластинках каолинита больше, чем в растворе, то они мигрируют к краевым частям гексагонов и далее в межгранулярное пространство. Используется материал как крупных пластинок, так и дисперсных частиц, за счет переработки которых наращиваются щетковидные агрегаты. Если концентрация примесей в паровой фазе велика, то они мигрируют к центру гексагонов каолинита и по мере перестройки исходной структуры в трехслойную бейделлитовую стабилизируют ее. Как показывают обсуждаемые ниже эксперименты, распределение электростатических зарядов в структуре бейделлитоподобной фазы — полярное, что обеспечивает синтез упорядоченных и частично упорядоченных смешаннослойных фаз.

Влияние структурного состояния исходных материалов на структуру синтезируемых новообразований. Рассмотрим подробнее фазообразование по каолинитовым минералам с добавкой $CaCl_2$ и синтезы по стеклам и гелям аналогичного состава. Как видно из рис. 21, в первом случае по каолиниту возникают две главные фазы: набухающая — 14Å и ненабухающая — 7Å.

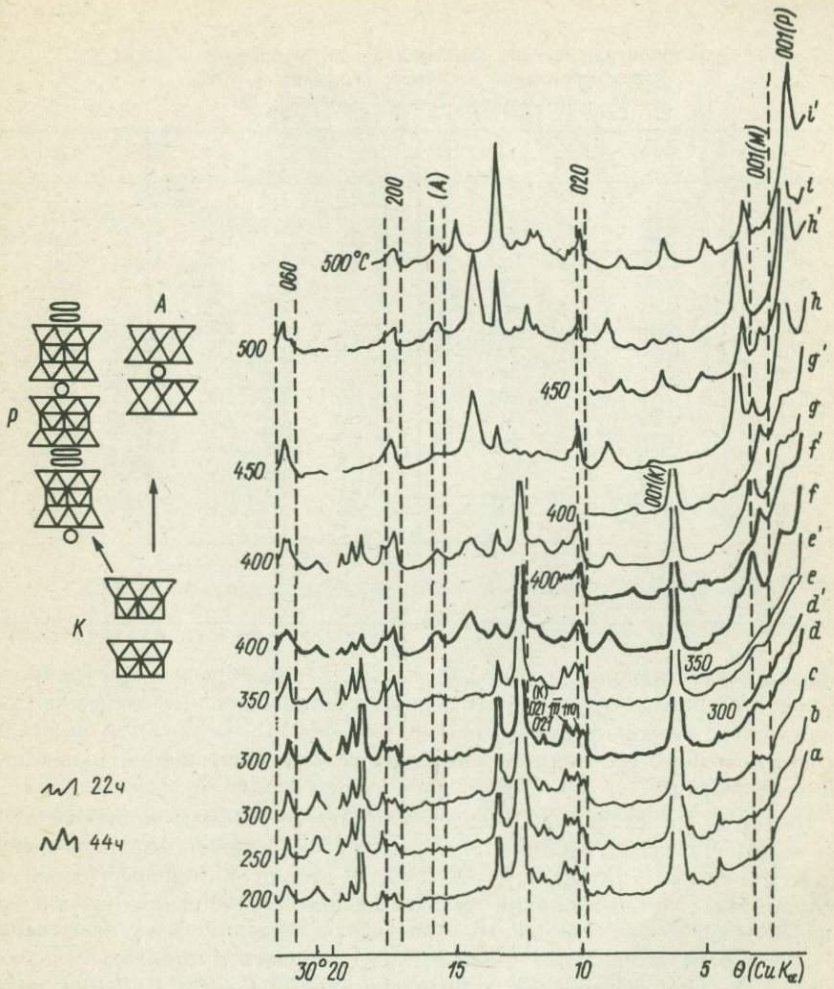


Рис. 21. Преемственность структурного мотива при трансформационном преобразовании каолинита в Са-ректорит и гексагональный аналог анортита ($p_{H_2O}=1$ кбар; $T=200\div500°$ С; 22—24 ч).

a — i — дифракционные кривые; a' — i' — то же, для образцов насыщенных гликолем; фазы: К — каолинит, А — однослойный гексагональный аналог анортита, Р — ректорит, М — монтмориллонит.

Набухающая фаза, исследованная рентгеновски, оказалась монтмориллонитом с $Al^{IV}+Al^{VI}$. С увеличением продолжительности и температуры синтеза от 400 до 500° С эта фаза преобразуется в Са-ректорит. 7Å-фаза (табл. 5) — однослойный гексагональный аналог анортита: эта фаза появляется при 300—500° С за 22 ч и после экспозиции 70 ч при 500° С трансформируется в двухслойную анортитовую фазу. Синтез последней фазы отмечался в аналогичных условиях [Гольдсмит И. Р., Элерс Е. Ф., 1952] также из стекол и гелей, но при $T<350°$ С; выше этой температуры кристаллизовался

Электронографические данные для анортитоподобной фазы, синтезированной в системе каолинит + $CaCl_2$
(p_{H_2O} = 0,9 кбар; T = 350 ÷ 500° С; 22 ч)

I	*d*, Å	*hkl*	*I*	*d*, Å	*hkl*
80	4,43	020	60	1,52	242
80	3,78	021	70	1,48	204
100	2,82	022	100	1,47	060
100	2,55	200	10	1,41	044
65	2,41	201	10	1,38	243
35	2,20	040	20	1,36	062
35	2,16	023	55	1,27	400
50	2,11	041	2	1,25	244
25	2,09	202	10	1,23	401
5	1,89	042	30	1,22	205
50	1,76	203	50	1,21	420
40	1,67	240	15	1,20	421
5	1,64	043	15	1,16	422
60	1,62	241	35	1,15	064

a = 5.10Å; b = 8,84Å; c = 7,28Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

анортит, а набухающие фазы не появлялись. Таким образом, при трансформационных преобразованиях по каолиниту метастабильные слоистые фазы анортитового состава формируются при 400—500° С, тогда как за счет гелей и стекол сходного состава в аналогичных условиях образуется только стабильный анортит.

Несмотря на сходство химического состава 7Å-фазы и анортита, их структуры различны: первая — слоистый силикат, вероятно, аналогичный по структуре кимриту [Кашаев А. А., 1966], а вторая — типичный каркасный алюмосиликат. Относительные количественные соотношения набухающих и ненабухающих фаз (см. рис. 16, *о*) выявляют тенденцию к их образованию в зависимости от режима опытов и структурного состояния исходного материала. При повышении температуры до 450—500° С наблюдается увеличение содержания 7Å-фазы при уменьшении количества набухающей. По растертому каолиниту (увеличение краевой поверхности относительно спайной) образуются набухающие фазы (монтмориллонит и Са-ректорит), по нерастертому — как набухающие, так и ненабухающая 7Å (рис. 22). Аналогичные результаты получены и при обработке диккита, но в этом случае реакция идет менее интенсивно, что связано с различиями размеров кристаллов каолинита и диккита. По данным электронной микроскопии с микродифракцией выявляется, что набухающие фазы развиваются с краевых частей кристаллов каолинита. Появление скелетных гексагональных образований 7Å-фазы дает основание предполагать, что эта фаза формируется, скорее всего, на поверхности кристаллов каолинита. Образование этих двух фаз контролируется соотношением краевой и спайной поверхностей кристаллов.

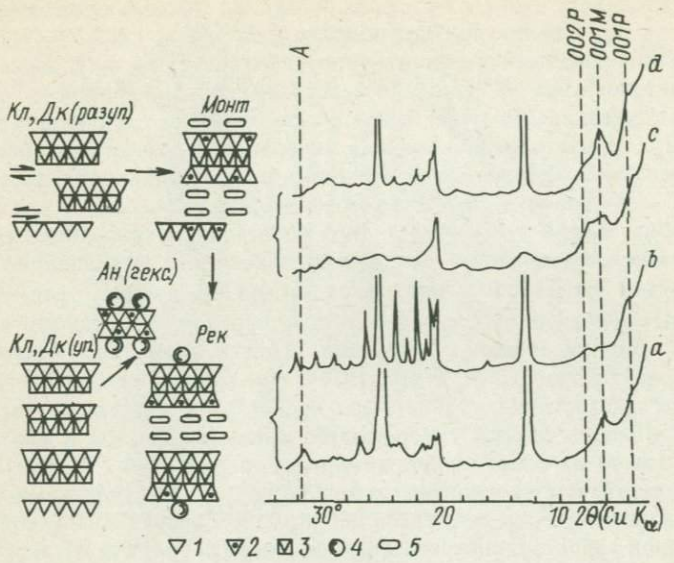


Рис. 22. Влияние степени окристаллизованности исходных материалов на образование ректорита и однослойного гексагонального аналога анортита по минералам группы каолинита при гидротермальных условиях в присутствии хлорида Са (p_{H_2O}=0,9 кбар; T=400° С; 22 ч).

a, *c* — каолинит; *b*, *d* — диккит (*c*, *d* — растертые в течение 10 мин перед опытом; *a*, *b* — нерастертые). Характерные рефлексы: *A* — гексагонального аналога анортита, *M* — 001 монтмориллонита, *P* — 001 и 002 ректорита; фазы: *Кл* — каолинит, *Дк* — диккит, *Ан* — анортит, *Монт* — монтмориллонит, *Рек* — ректорит.

Сохранение последовательности наложения и разворотов слоев (преемственность политипии). Разупорядоченность пакетов в плоскости базиса описанных выше набухающих фаз, образуемых с краевых частей кристаллов каолинита, не дает возможности проследить изменение матрицы структуры. Между тем отмеченный выше псевдоморфный характер развития набухающих новообразований указывает на принципиальную возможность использования ими трехмерных структурных фрагментов исходных фаз. Для проверки этого предположения естественно было обратиться к синтезам упорядоченных структур. Для удобства использования желательно было получить эти структуры в мономинеральной форме. Важно было также в качестве исходных материалов взять фазы, которые имеют сходный состав, но различаются по структуре. Для этого подходят каолиновые минералы: $2M_1$-диккит, 1Tk-каолинит, $2M_2$-накрит и разупорядоченный метагаллуазит, практически неразличимые по составу, но являющиеся политипами соединения $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$.

Фактический материал (см. рис. 16) указывал на перспективные синтезы, удобные для прослеживания преемственности политипии слоистых силикатов в гидротермальных условиях. Например, в присутствии добавок K-, Na-хлоридов по каолиниту в широком температурном интервале образуются мономинеральные мусковиты и парагониты (см. рис. 16, *б,д*). Из рис. 16, *л,м* видно, насколько велики поля синтезов 7Å (Mg, Al)-серпентинов, образую-

щихся по каолиниту в опытах с добавкой $MgCO_3$. Поскольку проблема связи структурных черт политипов каолиновых минералов, слюд и серпентинов с их дифракционными особенностями разработана [11 и др.], здесь целесообразно остановиться на описании переходов этих минералов.

Опыты с указанными минералами осуществлялись следующим образом. Pt-ампулы с политипами каолиновых минералов и добавками минерализаторов помещались одновременно в реактор и выдерживались в тождественных $p - T - X$-условиях. Затем реактор закаливали (~ 5 мин) для сохранения новообразований в том структурном состоянии, в каком они синтезировались, понижали давление и материал извлекали для исследований.

По смесям каолиновых минералов с $MgCO_3$ процесс формирования 7Å (Mg, Al)-серпентинов в каждой ампуле проходил по-разному в зависимости от типа исходного материала. Под электронным микроскопом наблюдалось [Шитов В. А. и др., 1974], что трубки метагаллуазита расщепляются на пластинки, удлиненные по оси b *, и замещаются гексагонами серпентина с постепенным совершенствованием их формы и укрупнением кристаллитов во все более продолжительных опытах. При $T \leqslant 250°$ С по каолиниту кристаллиты серпентина развиваются как бы участками, так что удается разделять серии рефлексов 060 исходной диоктаэдрической и новообразованной триоктаэдрической фаз при микродифракции от агрегатов по расщеплению пятого от центра кольца; ориентировка кристаллографических осей исходной и новообразованной фаз сохраняется. При повышенной скорости синтеза ($T = 450°$ С) некоторые гексагоны каолинита замещаются по периферии более темными на просвет в электронном микроскопе агрегатами серпентина с образованием венцовой структуры. Методом угольных реплик выявляется, что центральные части сростков — сильно утоненные или полые. Лучшая растворимость пластинок здесь, вероятно, обусловлена изначально большей концентрацией дефектов.

По диккиту и накриту также образуются пластинчатые серпентины при общей диспергации исходного материала. Новообразования характеризуются пониженным параметром $c \sin \beta$ и индивидуальными наборами рефлексов $\bar{2}01$, $\bar{1}31$ (рис. 23) в зависимости от того, по какой из политипных разновидностей проводится синтез. Рефлексы 021 и $\bar{1}11$, как правило, либо отсутствуют, либо проявлены слабо, что свидетельствует о неупорядоченных смещениях слоев вдоль оси b *. Сопоставление d_{hkl} и $|F_{hkl}|^2_{эксп}$ для рефлексов $\bar{2}01$ синтетических серпентинов с значениями $|F_{hkl}|^2_{теор}$, рассчитанными для различных политипов этой группы [Звягин Б. Б., 1963], показывает (табл. 6), что новообразования по метагаллуазиту, каолиниту и диккиту относятся к структурному типу B, а по накриту — к типу D. Сравнивая геометрию расположения слабо проявленных рефлексов 021, 111 и их интенсивности с расчетными значениями [Звягин Б. Б. и др., 1965], можно полагать, что серпентины, образованные по каолиниту, представлены политипом 1M(3T); по метагаллуазиту — 1M(3T) или $2M_1$; по диккиту, скорее всего,— $2M_1$; по накриту — смесью 2H и 6T.

Диоктаэдрические структуры каолинита $\sigma_2\tau_-\sigma_2 \ldots$, метагаллуазита $\sigma_3\tau_+\sigma_3\tau_-\sigma_3 \ldots$, диккита $\sigma_1\tau_+\sigma_5\tau_-\sigma_1 \ldots$ [11], характеризующиеся

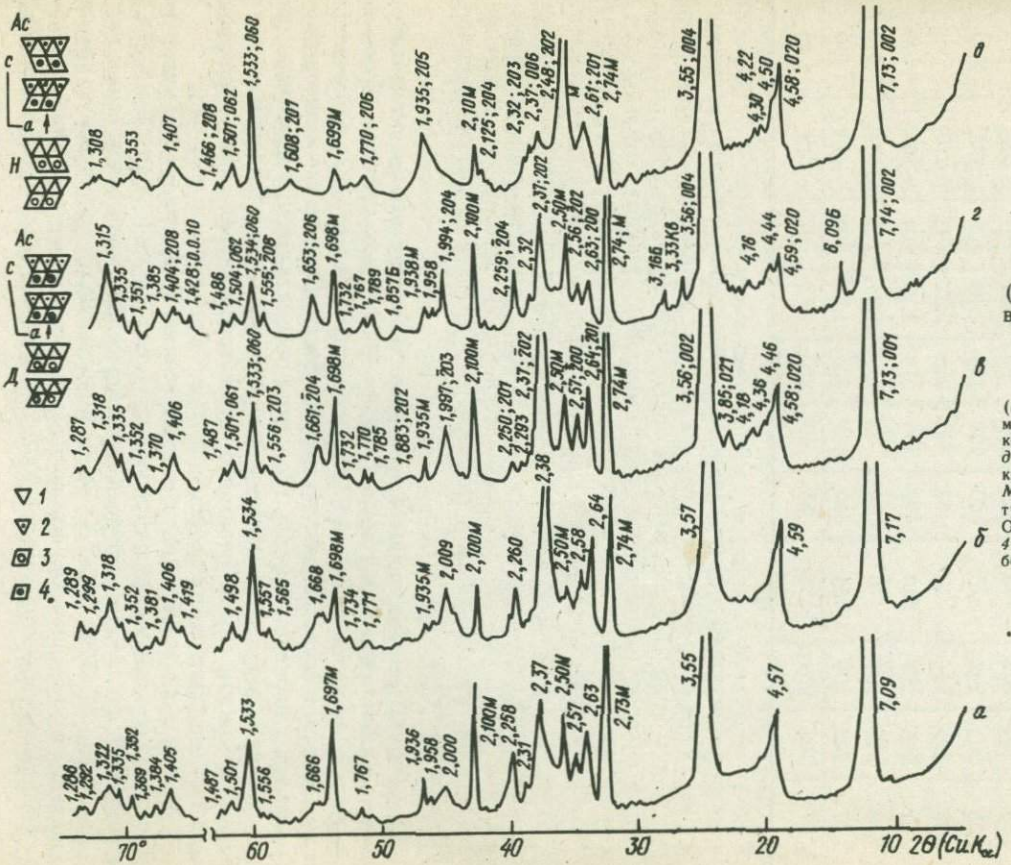


Рис. 23. Дифрактограммы (Mg, Al)-серпентинов, синтезированных по минералам группы каолинита (p_{H_2O}=1 кбар; T=450° С; 24 ч; добавка $MgCO_3$).

Синтезы: *а*, *б* — по метагаллуазитам (*а* — крупнокристаллическому карабинскому, *б* — мелкокристаллическому михаловецкому), *в* — по каолиниту, *г* — по диккиту, *д* — по накриту; фазы: *Д* — диккит, *Н* — накрит, *Ас* — (Mg, Al)-серпентин, *Б* — бёмит, *М* — магнезит, *Кв* — кварц; фрагменты структур: *1* — Si — O-тетраэдры, *2* — (Si, Al) — O-тетраэдры, *3* — Al — O, OH-октаэдры, *4* — Mg — O, OH-октаэдры; все *hkl* и *d* без буквенных обозначений относятся к рефлексам (Mg, Al)-серпентинов.

ТАБЛИЦА 6

Сравнение $\sum |F|^2_{эксп}$ продуктов синтеза по каолинитовым минералам с $\sum |F|^2_{теор}$ серпентиновых структур

Структурный тип B							Структурный тип D			
d, Å	hkl		$\sum\|F\|^2_{теор}$	$\sum\|F\|^2_{эксп}$			d, Å	hkl	$\sum\|F\|^2_{теор}$	$\sum\|F\|^2_{эксп}$ по накриту
	1M	$2M_1$		по каолиниту	по метагаллуазиту	по диккиту				
2,64	$\bar{2}01$	$\pm\bar{2}00$	360	250	300	300	2,65	$\pm\bar{2}00$	95	?
2,58	$\pm\bar{2}00$	$\bar{2}02$	140	105	75	90	2,61	$\pm\bar{2}01$	335	215
2,38	$\bar{2}02$	202	870	760	725	720	2,49	$\pm\bar{2}02$	795	990
2,26	201	$\bar{2}04$	55	60	140	280	2,32	$\pm\bar{2}03$	220	65
2,01	$\bar{2}03$	204	300	490	405	310	2,13	$\pm\bar{2}04$	225	195
1,89	202	$\bar{2}06$	70	90	45	?	1,94	$\pm\bar{2}05$	330	640
1,67	$\bar{2}04$	206	465	590	665	425	1,77	$\pm\bar{2}06$	110	140
1,57	203	$\bar{2}08$	135	55	40	210	1,62	$\pm\bar{2}07$	310	80

одинаковой ориентировкой октаэдрических сеток смежных слоев с компонентой τ вдоль оси *a*, равной нулю, переходят в их триоктаэдрические аналоги структурного типа B с аналогичной ориентировкой октаэдрических сеток и аналогичными компонентами их смещений. Накрит $\sigma_1\tau_6\sigma_2\tau_3\sigma_1\ldots$, имеющий противоположную ориентировку октаэдрических сеток смежных слоев и суммарную компоненту τ вдоль оси *a* для двух слоев, равную нулю, преобразован в серпентиновые модификации с минимальным ортогональным периодом в два слоя структурного типа D (см. схемы структурных изменений на рис. 23). Таким образом, выявляется, что преемственность политипии возможна при переходах между группами ди- и триоктаэдрических слоистых силикатов со структурой 1:1.

7Å (R^{2+}, Al)-серпентиноподобные минералы синтезируются по каолиновым минералам при $p_{H_2O}=1$ кбар, $T=350\div450°$ C в Co-, Ni-, Zn-карбонатных средах, а также с добавкой Fe_2O_3 [Рюмин А. А. и др., 1977]. Отмечается та же тенденция формирования их структурных типов, что и в вышеописанных опытах с добавкой $MgCO_3$, т. е. такая преемственность политипии для 1:1-структур — достаточно общее явление. Добавка определяет лишь конкретный в каждом случае переход от ди- к триоктаэдрическому характеру заселения октаэдрических позиций.

В опытах с природным $2M_1$ и синтетическим 1M мусковитами (мусковит 1M получен по просяновскому каолиниту при $p_{H_2O}=1$ кбар; $T=500°$ C; экспозиция 1 сут в 1M растворе KCl) в Mg-карбонатной среде (смесь 3:2; $p_{H_2O}=1$ кбар; $T=200\div600°$ C; экспозиции 4—72 ч) прослежен характер развития триоктаэдрических фаз по трехэтажному диоктаэдрическому пакету. Установлено, что магнезит при 200—250° C разлагается с выделением Mg

ТАБЛИЦА 7

Дифракционные характеристики синтетических и природных флогопитов $2M_1$ и 1M

hkl для $2M_1$	Флогопит $2M_1$ [38]		Синтетический флогопит (мусковит $2M_1$: $MgCO_3$=3:2; 600° С); электронограмма		*hkl* для 1M	Флогопит 1M (3T) [38]		Синтетический флогопит (мусковит 1M: магнезит=3:2; 600° С); рентгенограмма	
	d, Å	*I*	*d*, Å	$I_{эксп}$		*d*, Å	*I*	*d*, Å	$I_{эксп}$
112	4,08	сл.	4,04	сл.	111	3,93	сл.	3,93	сл.
023	3,81	сл.	3,78	ср.	$11\bar{2}$	3,63	сл.	3,69	сл.
114	3,54	ср.	3,53	ср.					
006	3,36	оч. сил.	3,37	оч. сил.	003	3,35	оч. сил.	3,39	оч. сил.
114	3,28	ср.	3,27	сил.				3,27	оч. сил.
$11\bar{5}$	3,16	сл.	3,17	сл.	112	3,14	сл.	3,17	ср.
025	3,04	сл.	3,04	сил.	$11\bar{3}$	2,92	сл.	2,94	ср.
115	2,93	сл.	2,90	сл.	023	2,71	сл.	2,71	сл.
$11\bar{6}$	2,82	сл.	2,80	сил.					

в паровую фазу. При 250—550° С образуется (Mg, Al)-серпентин, а при 550—600° С — мономинеральный флогопит; изучена их политипия (табл. 7).

Как видно из рис. 24, по плохо окристаллизованному мусковиту 1M синтезируется плохо окристаллизованный флогопит 1M, по хорошо окристаллизованному природному мусковиту $2M_1$ — хорошо окристаллизованный флогопит $2M_1$. Экспериментальный материал соответствует теоретическим предпосылкам [11]: для перехода от ди- к триоктаэдрической структуре слюды в пределах одной и той же политипной модификации не требуется смещения тетраэдрических сеток слоя относительно октаэдрических. Выявленная преемственность политипии указывает на наличие топотаксического характера перехода от мусковитов к флогопитам, подобно тому как это осуществляется в рядах каолиновые минералы → 7Å (Mg, Al)-серпентины.

Более сложным представляется переход от каолиновых минералов к мусковитам и парагонитам. Если для вышеописанных примеров преобразования наблюдались в пределах однотипно построенных пакетов: (1:1)-ди → (1:1)-три и (2:1)-ди → (2:1)-три, то переход от каолиновых минералов к мусковитам требует построения трехслойных пакетов по двухслойным матрицам, т. е. (1:1)-ди → (2:1)-ди. Такой переход предусматривает построение (Si, Al) — O-тетраэдров, отсутствующих в исходной структуре каолиновых минералов.

Выборка результатов серий опытов с каолинитом, диккитом, метагаллуазитом, накритом и добавками 0,5М растворов KCl и NaCl (p_{H_2O}=1 кбар; T=300÷500° С) показана на рис. 25. Короткие экспозиции опытов (3—24 ч) специально выбраны, чтобы выявить промежуточные этапы при фазообразовании. Как видно из рис. 25, *а* — *г*, при 300° С в K-хлоридной среде каолиновые минералы за 24 ч в значительной степени сохраняются еще не прореагировавшими: наблюдаются их базальные рефлексы при d=7,14÷7,16,

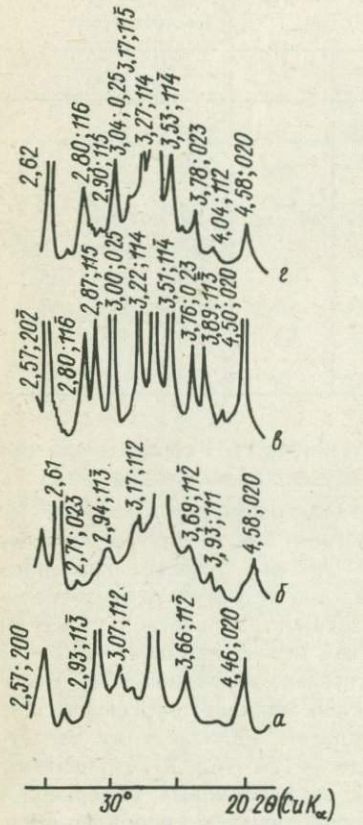


Рис. 24. Дифрактограммы ди- и триоктаэдрических К-слюд.

а — мусковит 1M; *б* — синтезированный по нему флогопит 1M; *в* — мусковит $2M_1$; *г* — синтезированный по нему флогопит $2M_1$.

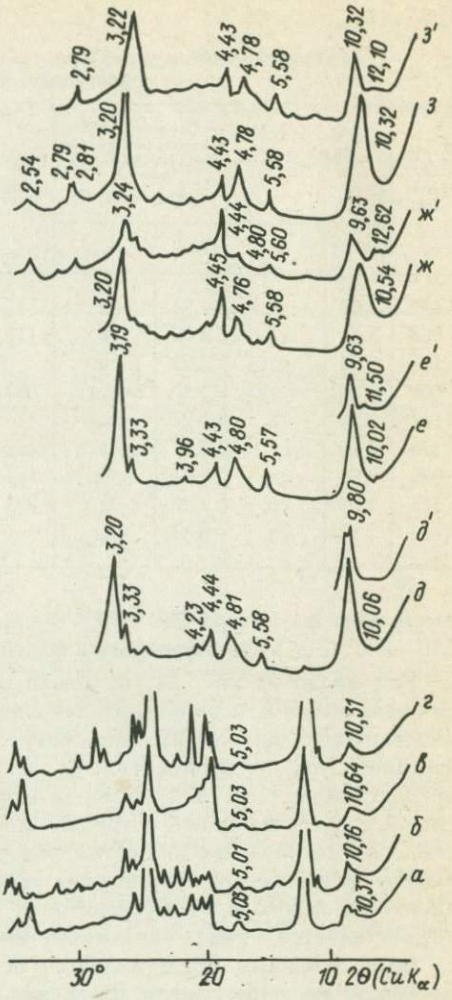


Рис. 25. Дифрактограммы K-, Na-слюда-монтмориллонитовых смешаннослойных фаз, синтезированных по каолиновым минералам в гидротермальных условиях.

Синтезы: *а*, *д* — по каолиниту, *б*, *е* — по диккиту, *в*, *ж* — по метагаллуазиту, *г*, *з* — по накриту; условия синтеза: *а* — *г* — добавка KCl, 24 ч, 300° С, *д* — *з* — добавка NaCl, 3 ч, 500° С; *д'* — *з'* — дифрактограммы образцов *д* — *з*, насыщенных гликолем.

3,52—3,56Å и др. Для пиков при $d \approx 10$Å типична асимметрия профиля с характерным спадом интенсивности к меньшим углам Θ. Вершина пика сильнее смещена к бóльшим d у синтетических новообразований, полученных по метагаллуазиту (10,64Å), в меньшей степени — по каолиниту и накриту (10,37 и 10,31Å соответственно), еще меньше — по диккиту (10,16Å).

Это позволяет определить новообразования как слюда-монтмориллонитовые смешаннослойные фазы.

В опытах с NaCl, как и с KCl, при $T=500°$ С каолиновые минералы исчезают, однако межслоевые промежутки парагонитов в отличие от мусковитовых оформлены не полностью: значения d_{001} для воздушно-сухих образцов составляют 10,06—10,02 Å (опыты по каоолиниту и диккиту), 10,54—10,32 Å (опыты по метагаллуазиту и накриту). При гликоляции по расщеплению рефлексов 001 фиксируются частично упорядоченные смешаннослойные фазы парагонит — монтмориллонит. Отчетливо такое расщепление проявляется для смешаннослойных фаз, образовавшихся по метагаллуазиту (рис. 25, *ж'*; пары отражений 9,63 и 12,62 Å) и накриту (рис. 25, *з'*; рефлексы 10,32 и 12,10Å), слабее — по каолиниту и диккиту. Доля межслоевых промежутков монтмориллонитового типа заметно больше в парагонит — монтмориллоните, образовавшемся по метагаллуазиту (25—30%), по сравнению с наблюдаемой в образцах, полученных по каолиниту (20—25%), накриту (25%) и диккиту (20%) (сравниваются образцы, испытанные в тождественных условиях: $p_{H_2O}=1$ кбар; $T=400°$ С; 24 ч). Доля набухающей составляющей у К-аналогов таких фаз всегда ниже.

Как отмечалось, достижение $T=500°$ С при $p_{H_2O}=0{,}9\div1{,}0$ кбар за 3 ч в К-хлоридной среде достаточно для оформления структур мусковитов, пригодных для диагностики их политипной принадлежности рентгеновскими методами (рис. 26) или методом косых текстур (табл. 8). Выявляется, что

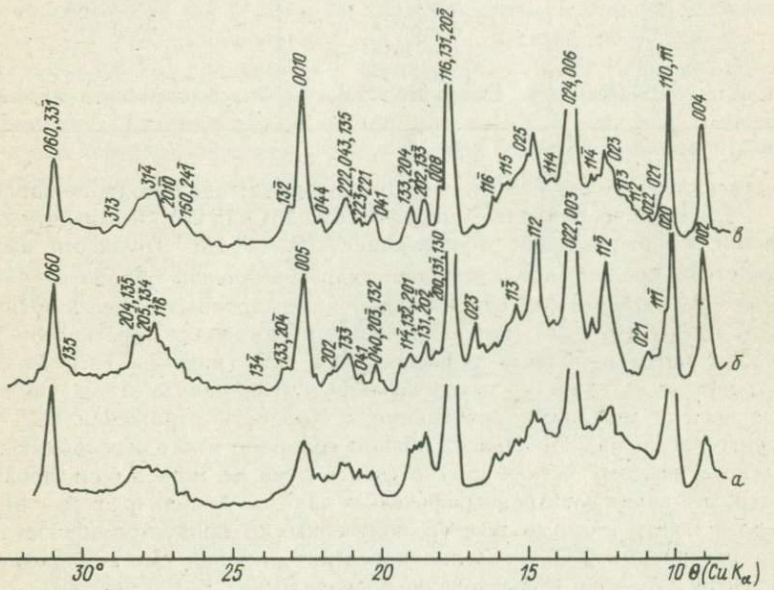


Рис. 26. Преемственность политипии при трансформационном преобразовании минералов группы каолинита в диоктаэдрические К-слюды в К-хлоридной гидротермальной среде ($p_{H_2O}=0{,}9$ кбар; $T=500°$ С; 3 ч).

Дифрактограммы слюд, синтезированных: *а* — по метагаллуазиту (разупорядоченная гидрослюда), *б* — по каолиниту (преобладание политипа 1М над $2M_1$), *в* — по диккиту (увеличение политипа $2M_1$ по сравнению с представленным на кривых *а* и *б*).

Электронографические данные для слюд, синтезированных по диккиту, каолиниту и метагаллуазиту

По диккиту			По каолиниту			По метагаллуазиту		
hkl для $2M_1$	*d*, Å	*I*	*hkl* для 1M	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
020	4,47	100	020	4,48	100	020	4,47	100
—	—	—	$\bar{1}11$	4,34	50	—	—	—
022	4,085	35	021	4,09	35	022	4,08	10
$\bar{1}13$	3,86	45		3,86	10	$\bar{1}13$	3,88	15 (диф.)
113	3,66	55	112	3,65	60	113	3,67	35 (диф.)
$\bar{1}14$	3,49	40		3,48	8	$\bar{1}14$	3,50	5
024	3,34	50	022	3,34	50	024	3,35	5
114	3,19	40		3,21	8	114	3,20	5
$\bar{1}15$	3,06	65	112	3,06	65	$\bar{1}15$	3,04	40 (диф.)
025	2,99	15	$\bar{1}13$	2,93	40	—	—	—
$a=5{,}18$Å $b=8{,}94$Å $c=19{,}85$Å $\beta=95°40'$ Слюда $2M_1>1M$			$a=5{,}18$Å $b=8{,}95$Å $c=10{,}3$Å $\beta=101°20'$ Слюда $1M>2M_1$			$a=5{,}18$Å $b=8{,}94$Å Разупорядоченная гидрослюда		

по метагаллуазиту образуется разупорядоченная гидрослюда, по каолиниту 1Tk — слюда с преобладанием модификации 1M над $2M_1$, по диккиту $2M_1$ — мусковит с присутствием модификации $2M_1$ и 1M. Трудности вызвала диагностика продуктов K-хлоридной гидротермальной обработки накрита (в сходных условиях), так как дифракционные картины от смесей модификаций $1M+2M_1$ и $1M+2M_2$, как для мусковитов, так и для парагонитов, почти не различаются в области рефлексов $\bar{1}12$, 022 (индексы 1M). Различия электронограмм от текстур выявлены лишь путем анализа отражений первого эллипса с меньшими значениями *d* (область отражений 023—025). На рентгенограммах порошка эта область содержит много перекрывающихся рефлексов, поэтому четкая диагностика смесей не может быть проведена без использования электронографических данных. Анализ первого и второго эллипсов электронограмм текстур, полученных от продуктов обработки накрита растворами KCl, позволил определить их как смесь модификаций мусковитов $2M_2+1M$ (исследование проводилось С. В. Соболевой).

В опытах с NaCl при $p_{H_2O}=1$ кбар, $T=500°$ С за 24 ч по каолиниту 1Tk, метагаллуазиту и накриту $2M_2$ синтезируется парагонит 1M; по диккиту $2M_1$ — смесь модификаций парагонитов $1M+2M_1$. В целом преемственность политипии здесь слабее по сравнению с наблюдавшейся в опытах с KCl.

Это обусловлено меньшей температурной устойчивостью парагонитов по сравнению с мусковитами, а для модификаций слюд $2M_2$ — общей низкой энергетической выгодностью таких структур. Вероятно, именно K, а не Na, оказывается подходящим по размеру межпакетным катионом, способным центрировать петли соседних дитригонов в смежных тетраэдрических сетках.

Мономинеральные диоктаэдрические слюды, идентифицированные методами рентгеновской дифрактометрии, были получены также по каолинитовым минералам и Al — Si-гелю состава каолинита ($p_{H_2O}=1$ кбар; $T=450°$ C; 3 сут) в присутствии NH_4OH. Наличие дополнительных полос поглощения при 1440, 2850, 3030 и 3300 $см^{-1}$ (рис. 27), отсутствующих у мусковита и характерных, в соответствии с данными В. Веддера [1962], для связанных структурно групп NH_4, а также результаты химического анализа свидетельствуют о наличии аммония в межпакетных позициях структуры слюды. Как видно из рис. 28, по Al — Si-гелю состава каолинита, по метагаллуазиту и каолиниту 1Tk синтезируется NH_4-слюда модификации 1M; по диккиту $2M_1$ образуется смесь политипных модификаций слюд $2M_1+1M$. В синтезе по метагаллуазиту слюда наименее упорядочена по своей структуре.

На рис. 29 показана полуколичественная оценка соотношений этих новообразований. Параметры элементарной ячейки аммониевых слюд ($a=5{,}21$; $b=9{,}01$Å; $\beta=101°20'$; $\beta_{2M_1}=94°40'$) близки к соответствующим параметрам мусковита. Однако параметр c, равный 10,54Å для однослойного политипа и 21,4Å для двухслойного, больше, чем у мусковита, что связано с бóльшими размерами иона аммония по сравнению с калием. Анализ интенсивности рефлексов $00l$ ($l=1\div7$) позволил оценить степень заполнения межпакетных позиций аммонием. Наилучшее согласование экспериментальных и теоретических значений $|F|^2$ наблюдалось для 50—60% заполнения. Однако несмотря на значительные структурные различия NH_4- и K-слюд, эксперименты свидетельствуют о том, что смена K на NH_4 и переход в синтезе от нейтральной среды (KCl) к щелочной (NH_4OH) не препятствуют преемственности политипии при переходе от типа структур 1:1 к 2:1.

Изучена также степень преемственности политипии при переходе от каолиновых минералов к пирофиллитам, т. е. к структурам без связующего межпакетного катиона. Как показано Г. В. Бриндли и Р. Вардлом [36], в природе пирофиллиты $2M_1$ преобладают над 1Tk. Последние же воспроизводимо получаются в гидротермальных синтезах и изучены электронографическим методом [Звягин Б. Б. и др., 1968]. Опыты проводились с каолинитом, метагаллуазитом, диккитом и Al — Si-гелем состава каолинита по вышеописанной методике в чистой водной и подкисленной HCl паровой фазе ($p_{H_2O}=1$ кбар; $T=450°$ C; 3 сут). При преобразовании каолиновых минералов в нейтральной среде формируется сочетание пирофиллитов $2M_1+1Tk$. Первые эллипсы на электронограммах пирофиллитов соответствуют разупорядоченной их модификации $2M_1$, и только едва намечающееся раздвоение рефлексов $\bar{1}\bar{1}4$ и $\bar{1}12$ свидетельствует об одновременном присутствии модификации 1Tk. Политипия пирофиллита, формирующегося по каолиниту, устанавливается хуже, чем по другим минералам, так как в этом случае появляются неупорядоченные и частично упорядоченные смешаннослойные фазы типа пирофиллит — бейделлит. Присутствуют также гидральсит и андалузитоподобная фаза, синтез которых диктуется сохранением Si — Al-стехиометрии в системе.

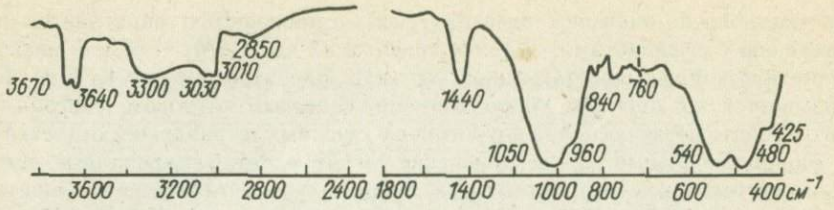


Рис. 27. ИК-спектрограмма синтетической аммониевой слюды.

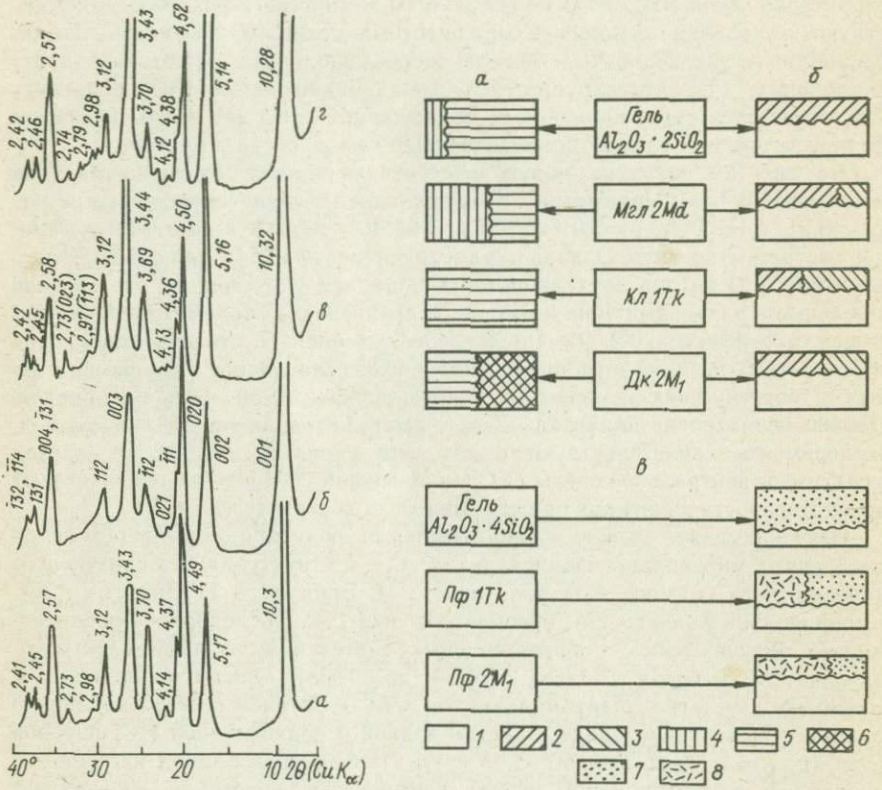


Рис. 28. Дифрактограммы синтетических аммониевых слюд (p_{H_2O} = 1 кбар; T = 450° С; 3 сут).

Синтезы: *а* — по Al — Si-гелю, *б* — по метагаллуазиту, *в* — по каолиниту, *г* — по диккиту.

Рис. 29. Полуколичественная оценка выхода политипов слоистых фаз, формирующихся в ходе преобразования каолиновых минералов в аммониевые слюды (*а*), пирофиллиты (*б*) и пирофиллитов в К-слюды (*в*) (p_{H_2O} = 1 кбар; T = 450° С; 3 сут).

Продукты опытов: *1* — неслоистые фазы (гидральсит, кристобалит, γ-андалузит), *2* — пирофиллит 1Tk, *3* — пирофиллит $2M_1$, *4* — разупорядоченная Md-аммониевая слюда, *5* — аммониевая слюда 1M, *6* — аммониевая слюда $2M_1$, *7* — К-слюда $2M_1$, *8* — К-слюда 1M.

По каолиновым минералам в подкисленной среде (см. рис. 29) при прочих одинаковых условиях выявляется увеличение доли пирофиллита 1Tk в смеси фаз, что согласуется с данными Э. Альтхауза [1966] о более легком формировании пирофиллита именно в кислой среде. Из анализа электронограмм следует, что в этом случае пирофиллиты представляют собой сочетание модификаций $1Tk+2M_1$, но преобладает структура 1Tk, что особенно четко видно в синтезе по метагаллуазиту. По дифрактограммам отмечается также увеличение содержания неслоистых фаз (андалузитоподобной и кварца) и отсутствие смешаннослойных фаз при преобразованиях каолинита. Содержание пирофиллита 1Tk в продуктах опытов возрастает независимо от показателя pH среды в ряду каолинит — диккит — метагаллуазит.

Преобразование Al — Si-геля состава каолинита в аналогичных условиях позволяет судить о влиянии на синтезы наличия или отсутствия слоистой матрицы. В продуктах преобразования геля в нейтральной среде диагностируются лишь неслоистые метастабильные фазы — гидральсит и кристобалит. Пирофиллит за это время не успевает сформироваться. При $p_{H_2O}=2$ кбар он не формировался даже в 30-суточных опытах. При гидротермальной обработке растертых (с нарушением структуры) каолиновых минералов преобладающим продуктом также был гидральсит, а пирофиллит обнаруживался в едва заметных количествах. В подкисленной HCl среде по гелю формируется пирофиллит 1Tk совместно с гидральситом и андалузитоподобной фазой.

Упорядоченный пирофиллит образуется лучше по метагаллуазиту, разупорядоченному по оси b *, а по каолиниту, структура которого близка к структуре пирофиллита 1Tk, формируется хуже, чем по другим исходным минералам. Наличие слоистой матрицы значительно облегчает формирование пирофиллита. Таким образом, структурная преемственность при синтезе пирофиллитов по каолиновым минералам ослаблена по сравнению с имевшей место при образовании слюд, хотя и не исключается. Это связано с вовлечением Al при построении структуры 2:1 по 1:1 в четверную координацию (отмеченный выше синтез метастабильного смешаннослойного пирофиллит — бейделлита). Присутствие Al^{IV} не благоприятно для формирования структуры собственно пирофиллита. Попытка же сохранить Al^{VI} (используя его амфотерные свойства) в опытах с HCl приводит к повышению растворимости силикатного материала, что препятствует топотаксии. Кроме того, узкий интервал температурной устойчивости пирофиллита [10] и раннее образование гидральсита и x-андалузита также препятствует этому процессу.

Изучение перехода от пирофиллита к К-слюдам представлялось тем более интересным, что трехслойный пакет уже имеется готовым в исходной структуре пирофиллита, и в этом случае, казалось бы, можно было ожидать наибольшего проявления процесса структурной преемственности. В опытах использовались пирофиллиты $2M_1$ (природный, месторождение Северная Каролина, США), 1Tk (синтетический) и гель состава пирофиллита, которые выдерживались одновременно при $p_{H_2O}=1$ кбар, $T=450°$ С, 3 сут, в среде 1М KCl с небольшой добавкой $AlCl_3$. Результаты опытов схематично представлены на рис. 29 и в табл. 9. Анализ электронограмм показал, что по обоим пирофиллитам синтезируется смесь политипов мусковитов

Данные электронограмм от косых текстур К-слюд, синтезированных по *пирофиллитам и* Al — Si-гелю состава пирофиллита

Расчетные данные для слюд [11]				К-слюды, синтезированные:								
$2M_1$		1M		по Al — Si-гелю			по пирофиллиту 1Tk			по пирофиллиту $2M_1$		
hkl	$\sum\|F\|^2$	*hkl*	$\sum\|F\|^2$	*Dφ*	*d/n*, Å	*I*	*Dφ*	*d/n*, Å	*I*	*Dφ*	*d/n*, Å	*I*
$\bar{1}13$	160	111	75	6,26	3,86	ср.	6,30	3,85	ср.	6,40	3,83	сил.
023	240	—	—	7,13	3,71	ср.	7,15	3,70	ср.	—	—	—
113	30	$\bar{1}12$	650	—	—	—	—	—	—	8,10	3,55	ср.
114	390	—	—	8,70	3,46	сил.	8,60	3,47	сил.	9,90	3,43	ср.
024	280	022	360	9,60	3,31	ср.	9,60	3,32	сил.	9,80	3,29	сил.
114	440	—	—	10,63	3,16	сил.	10,50	3,18	сил.	10,70	3,15	ср.
$\bar{1}15$	50	112	750	—	—	—	—	—	—	—	—	—
025	370	—	—	11,70	3,01	сил.	11,98	2,96	сил.	11,50	3,03	сил.
Политипия синтетических слюд				$2M_1$			$2M_1 > 1M$			$1M > 2M_1$		

$1M + 2M_1$, причем в случае синтеза по пирофиллиту $2M_1$ новообразованная К-слюда 1M несколько преобладает над К-слюдой $2M_1$. Из числа возможных слоистых фаз К-слюда $2M_1$ является единственным новообразованием в случае синтеза по Al — Si-гелю. Во всех продуктах опытов в значительном количестве возникают неслоистые гидральсит и *x*-андалузит. Таким образом, преемственность политипии здесь ослаблена.

Наличие готового трехслойного пакета в исходном материале подчеркивает лишь формальное сходство структур пирофиллита и мусковита. Практически же при гидротермальном процессе имеет значение то обстоятельство, что тетраэдрические сетки таких пакетов в пирофиллите не содержат Al^{IV}, а в мусковите эти сетки имеют состав $(Al^{IV} + Si)$ — O. Кроме того, смежные тетраэдрические сетки соседних пакетов в структуре пирофиллита смещены друг относительно друга так, что центры дитригонов не соосны и нет подходящих позиций для вхождения в межпакетное пространство калия. Следовательно, для перехода от структуры пирофиллита к структуре мусковита необходимо вовлечение Al^{VI} из октаэдрических позиций в тетраэдры или достройка готовых Si — O- до (Si, Al^{IV}) — O-сеток. Необходимы также их относительные смещения, которые привели бы к соосности дитригонов смежных тетраэдрических сеток. Эксперименты, вероятно, фиксируют лишь то обстоятельство, что эти преобразования сопоставимы с распадом исходной слоистой матрицы.

На рис. 30 сведены экспериментальные данные о степени преемственности политипии в исследованных нами процессах. С некоторой долей условности

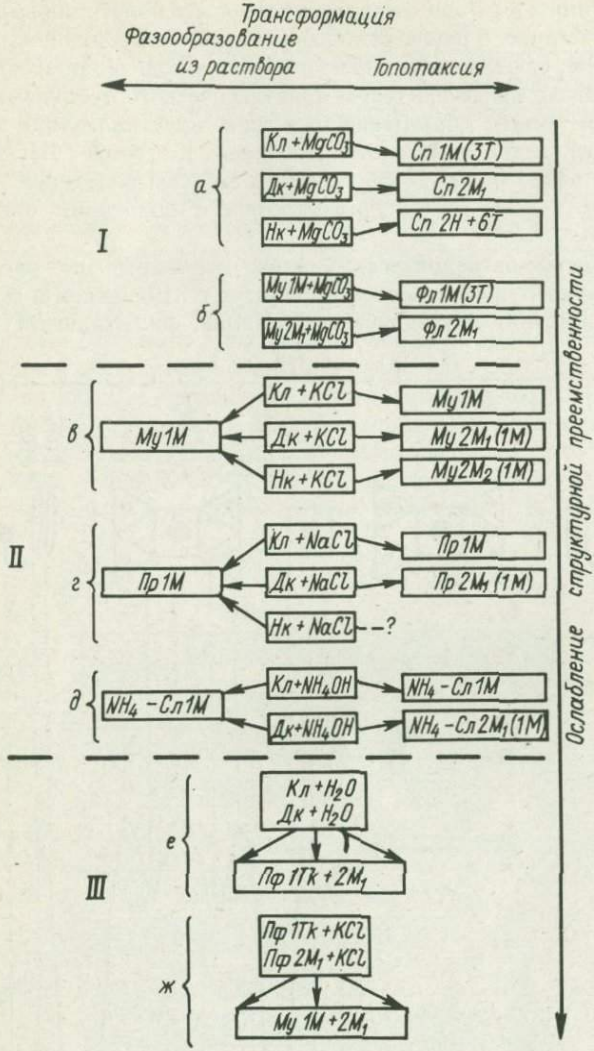


Рис. 30. Преемственность политипии при преобразовании слоистых силикатов в гидротермальных условиях.

Преобразования: *а* — каолиновых минералов в (Mg, Al)-серпентины в присутствии $MgCO_3$, *б* — мусковитов + $MgCO_3$ во флогопиты, *в* — каолиновых минералов с KCl в мусковиты, *г* — то же, с NaCl в парагониты, *д* — то же, с NH_4OH в аммониевые слюды, *е* — то же, в чисто водных условиях в пирофиллиты, *ж* — пирофиллитов с KCl в мусковиты; фазы: *Кл* — каолинит, *Дк* — диккит, *Нк* — накрит, *Сп* — (Mg, Al)-серпентин, *Фл* — флогопит, *Пр* — парагонит, *Сл* — слюда, *Му* — мусковит, *Пф* — пирофиллит.

эти процессы можно подразделить на три группы. К группе I отнесены переходы между каолиновыми минералами и (Mg, Al)-серпентинами, а также мусковитами и флогопитами; преемственность политипии выражена здесь наиболее отчетливо. Группа II включает переходы каолиновых минералов к K-, Na- и NH_4-слюдам, когда преемственность политипии проявлена вполне отчетливо, однако среди продуктов топотаксического механизма появляется фаза, скорее всего образовавшаяся при кристаллизации силикатного материала из гидротермального раствора. К группе III принадлежат переходы со слабо выраженной преемственностью политипии. Таким образом, в ряду I → II → III преемственность политипии становится все более слабой.

Устойчивость октаэдрических сеток. Примеры на рис. 30, *в* — *ж* свидетельствуют о преемственности структур с изменением и без изменения характера заселения октаэдрических позиций, но сохранение в некоторых

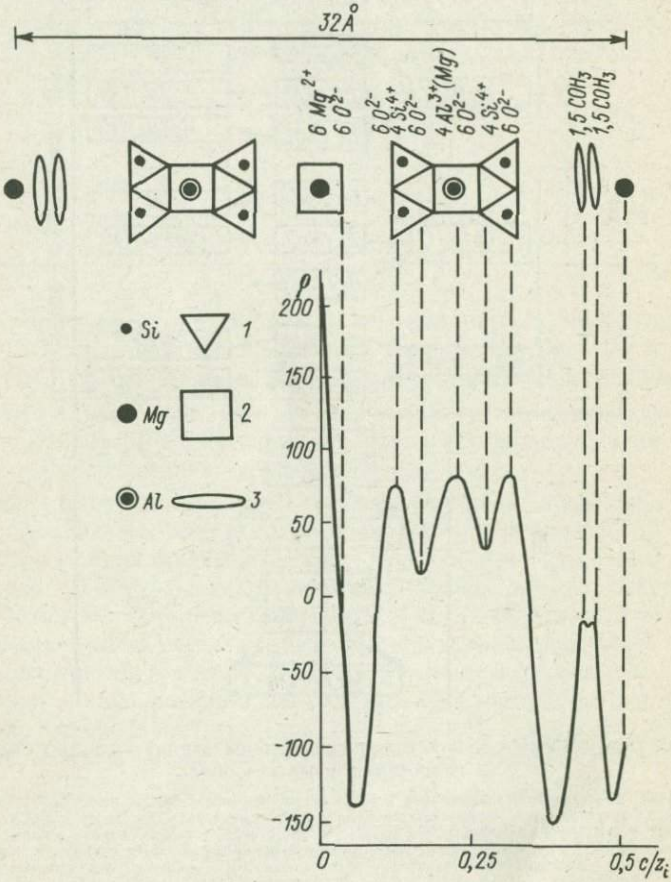


Рис. 31. Структурная схема тосудита, насыщенного глицерином (синтез по каолиниту; p_{H_2O} = 1 кбар; T = 450° С; 22 ч).

1 — тетраэдры; *2* — октаэдры; *3* — молекулы глицерина.

случаях диоктаэдрического мотива при добавке Mg требует специального обсуждения. Небольшие размеры иона Mg, распространенность в природе богатых Mg триоктаэдрических слюд, хлоритов, монтмориллонитов дают основание ожидать возникновения этих минералов в открытой системе с участием $MgCl_2$. Фактически же в этом случае каолинит псевдоморфно преобразуется в диоктаэдрический монтмориллонит. С увеличением экспозиций опытов от 3 до 70 ч и температуры от 400 до 500° С этот монтмориллонит переходит в тосудит.

Послойное распределение катионов в этой фазе приближенно установлено путем одномерного синтеза Фурье по 16 порядкам 00*l* для образца, насыщенного парами глицерина и прогретого при 550° С (рис. 31). Соотношение амплитуд пиков электронной плотности свидетельствует о диоктаэдрической природе этой смешаннослойной структуры, где Mg входит в бруситовый слой и в межпакетные промежутки, а в трехэтажном пакете сохраняется диоктаэдричность. Этот вывод подтверждается лишь незначительным сжатием на ~ 1Å по *c* * исследуемой фазы при обработках ее LiCl с последующим прогреванием до 250° С и насыщением глицерином по методике Р. Грин-Келли [1953]. В данном случае синтезируется упорядоченный диоктаэдрический хлорит — монтмориллонит, близкий к описанным ранее [43] природным смешаннослойным образованиям Японии, аналог которых из алуштитов Крыма был специально исследован [Франк-Каменецкий В. А. и др., 1968]

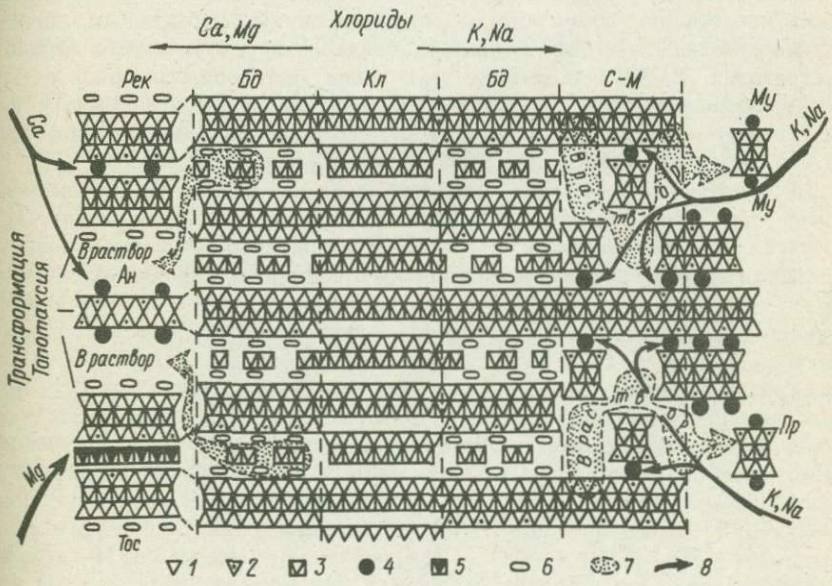


Рис. 32. Модель трансформационного преобразования каолинита в гидротермальных условиях.

Фазы: *Кл* — каолинит, *Бд* — бейделлитоподобная (с $Al^{IV} + Al^{VI}$), *С — М* — частично упорядоченный смешаннослойный слюда — монтмориллонит, *Му* — мусковит, *Пр* — парагонит, *Рек* — ректорит (с Ca), *Тос* — тосудит (с Mg), *Ан* — однослойный гексагональный аналог анорита.

Фрагменты структур: *1* — Si — O-тетраэдры, *2* — Al — O-тетраэдры, *3* — октаэдры (ди-), *4* — межпакетные катионы, *5* — октаэдры (три-), *6* — обменные катионы и молекулы воды; *7* — участки перехода структур в раствор; *8* — участки проникновения ионов из гидротермального раствора.

и назван тосудитом. Сводка новых данных по природным и синтетическим тосудитам приводится в работе Е. Н. Котельниковой и др. [1979].

Схема структурных трансформаций. Схематически разный характер преобразования структуры каолинита через промежуточную бейделлитоподобную постройку при добавке хлоридов K, Na и Ca, Mg приведен на рис. 32. Этот рисунок отражает принципиальные возможности таких связей и в природе. Реакция с каолинитом и хлоридами K, Na, конечный результат которых — синтез слюд мусковитового или парагонитового состава, проходят этапы, когда возникают промежуточные частично упорядоченные смешанослойные образования типа слюда — монтмориллонит. С добавками хлоридов Ca и Mg по каолиниту через промежуточную бейделлитоподобную фазу образуются упорядоченные смешаннослойные фазы типа Ca-ректорита и тосудита. Подробнее механизм синтеза этих образований и стадийность процесса в целом обсуждаются ниже с учетом данных о трансформациях структур монтмориллонитов, псевдослоистых силикатов и превращений в Al — Si-гелях.

Структурная преемственность при гидротермальных изменениях диоктаэдрических монтмориллонитов

Монтмориллонитовая глина из Асканского месторождения, как уже отмечалось, *представляет собой обычный монтмориллонит с избыточным зарядом* в октаэдрических позициях и примесь бейделлита с избыточным зарядом в тетраэдрах. Удачное сочетание двух типов монтмориллонитов в одном образце позволило провести сопоставление их структурных изменений, так как структура бейделлита в отличие от структуры монтмориллонита уже подготовлена для образования слюд и смешаннослойных фаз.

Ди- и триоктаэдрические монтмориллониты. Одним из интересных опытов с диоктаэдрическим монтмориллонитом аскангель (см. рис. 17) является синтез по нему даже за 24 ч триоктаэдрического монтмориллонита. Это казалось тем более неожиданным, что при исследовании системы $MgO — SiO_2 — Al_2O_3 — H_2O$ по гелевой методике Д. Рой и Р. Рой [1952], а также Дж. Фассет и Х. Йодер [1966] выделяли как наиболее устойчивый монтмориллонит, средний по составу между ди- и триоктаэдрическим типами (рис. 33). Если основываться на рентгеновском и химическом изучении *природных образований*, то из литературных данных следует, что существуют только ди- и триоктаэдрические монтмориллониты, а промежуточные разновидности не образуются. Результаты наших опытов вполне согласуются с природными данными, а также с экспериментами Ф. Мамптона, Р. Роя [1958] и Б. В. Нельсона, Р. Роя [1958], которые при триангуляции в пределах диаграммы $MgO — SiO_2 — Al_2O_3 — H_2O$ различают (с середины 50-х годов) поля образования ди- и триоктаэдрических монтмориллонитов (рис. 33, *г*).

Температурная устойчивость монтмориллонитов. По экспериментальным данным Л. Л. Эмса и Л. Б. Сэнда [1958], температурная устойчивость ди- и триоктаэдрических монтмориллонитов в условиях гидростатического давления сильно зависит от характера Si — Al-тетраэдрических и Al — Mg — Li-октаэдрических замещений, а также от степени компенсации избыточных зарядов в структуре обменных катионов, и в частности натрием.

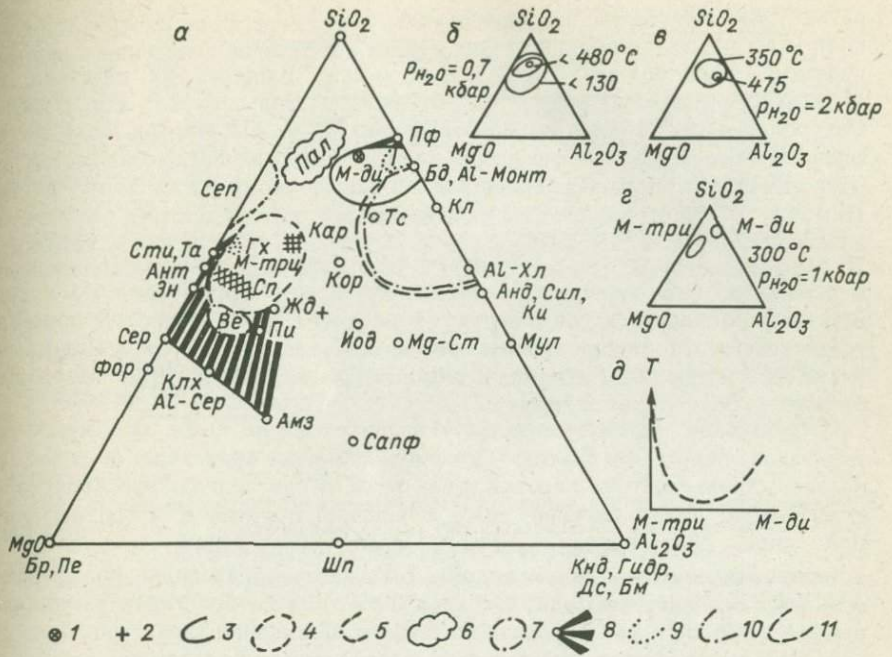


Рис. 33. Составы фаз в системе MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O и фазовые взаимоотношения ди- и триоктаэдрических монтмориллонитов.

а — проекции составов фаз (*1* — диоктаэдрический монтмориллонит аскангель, *2* — Al-хлорит, *3—11* — см. на рис. 19); *б, в, г* — фазовые взаимоотношения монтмориллонитов (*б* — [Рой Д., Рой Р., 1955], *в* — [Фассет Дж., Йодер Х., 1966]; *г* — [Мамптон Ф., Рой Р., 1958; Нельсон Б., Рой Р., 1958]); *д* — предполагаемая область сосуществующих ди- и триоктаэдрических монтмориллонитов в T — X-координатах; обозначения фаз см. на рис. 3, 19.

Например, для насыщенных натрием диоктаэдрических Al-монтмориллонитов состава

$$Al_2\,[Si_{3.67}Al_{0.33}]\,O_{10}(OH)_2 \;\text{и}\; (Al_{1.67}Mg_{0.33})\,[Si_4O_{10}]\,(OH)_2,$$
$$\downarrow Na_{0.33} \qquad\qquad \downarrow Na_{0.33}$$

согласно этим авторам, получены пределы устойчивости около 480° С, а для Mg-монтмориллонитов состава

$$Mg_3\,[Si_{3.67}Al_{0.33}]\,O_{10}(OH)_2$$
$$\downarrow$$
$$Na_{0.33}$$

— *около 750° С (экспозиции около 7 сут).*

Из этих данных намечаются выгнутые к оси состава кривые сольвуса для системы ди- и триоктаэдрических Al — Mg-монтмориллонитов (рис. 33, *д*), что, может быть, и на самом деле имеет место, но для условий низких температур. Для $T \geqslant 350°$ С, как в наших опытах, необходимо учитывать, что монтмориллониты со временем постепенно превращаются в хло-

риты. Пока установлено, что первоначально при сегрегации Mg и Fe образуются 14Å-триоктаэдрический хлорит и фазы, сходные по поведению с вермикулитами. При бо́льших экспозициях можно ожидать их перехода в 14Å-структуры, что намечается из данных Б. В. Нельсона и Р. Роя [1958]. Они обнаружили 7 → 14Å-преобразования Mg — Al-хлоритов, но в ряду серпентин-амезитовых составов, т. е. для магнезиальных исходных составов. Что касается природных процессов, то, как упоминалось нами ранее [Котов Н. В., 1975], как следует из приведенных опытов для сред с участием щелочей, опытов Н. И. Хитарова и В. А. Пугина [33] и как отмечалось Л. Маффлером и Д. Вайтом [1969] для превращения монтмориллонитов в скважинах, эти минералы в осадочных отложениях, вероятно, могут исчезать еще прежде достижения их верхнего температурного предела устойчивости. Монтмориллониты реагируют здесь с поровыми водами и сменяются слюдами, полевыми шпатами, хлоритами и нетипичны даже в низкотемпературных зеленых сланцах.

Структурная преемственность. Из приведенного выше фактического материала следует, что синтез по монтмориллонитам происходит по-разному в присутствии «чистой» паровой фазы воды и при содержании примесей. В частности, имеет значение даже небольшая примесь K и Na, выносимая при растворении слюд (опыт с двумя ампулами — с монтмориллонитом и гидрослюдой). Так как преобразования монтмориллонитов в основном проходят с сохранением типа слойности, то их удобно прежде всего систематизировать по степени замещения структурных позиций, а не по степени преемственности фрагментов структуры, как это было принято при рассмотрении реакций с нарушением чередования слоев в процессе изменения каолиновых минералов.

Замещения в межслоевой области выявляются при обработке монтмориллонита гидротермальными растворами уже при минимальной температуре опытов, равной 200° С. Отмечаются изменения величины d_{001}, которая для воздушно-сухого состояния была равна 13,5Å. Добавки хлоридов K и Na уменьшают d_{001} до 12,5Å, а добавки Ca и Mg увеличивают это значение до 14—15Å, что указывает на связывание этими катионами соответственно одного или двух слоев воды в лабильном межслоевом пространстве монтмориллонита (рис. 34). Добавки хлоридов Na и Mg стабилизируют монтмориллонит, повышая температурный предел его устойчивости. Бейделлитовая примесь в присутствии KCl уже при 200° С трансформируется в гидрослюду через промежуточное неупорядоченное смешанно-слойное образование слюда — монтмориллонит. Фаза незначительно обогащена *набухающей компонентой*, что проявляется в экспериментах с экспозициями 3 ч.

Путь, аналогичный преобразованию бейделлита в присутствии хлоридов K и Na, отмечался для каолиновых минералов, но при $T = 350 \div 400°$ С [31]. К такому же типу, вероятно, следует отнести и переход бейделлита в упорядоченные смешанослойные фазы ректорита и тосудита при добавках $CaCl_2$ и $MgCl_2$ соответственно. Рефлексы ректорита выявляются при изучении продуктов преобразования каолинита и монтмориллонита. Они обнаруживаются после гидротермальной выдержки этих материалов при 250° С в течение 22 ч. *Это предполагает наличие* элементов упорядоченного переслаивания в структуре бейделлита. Переход бейделлитовой примеси при

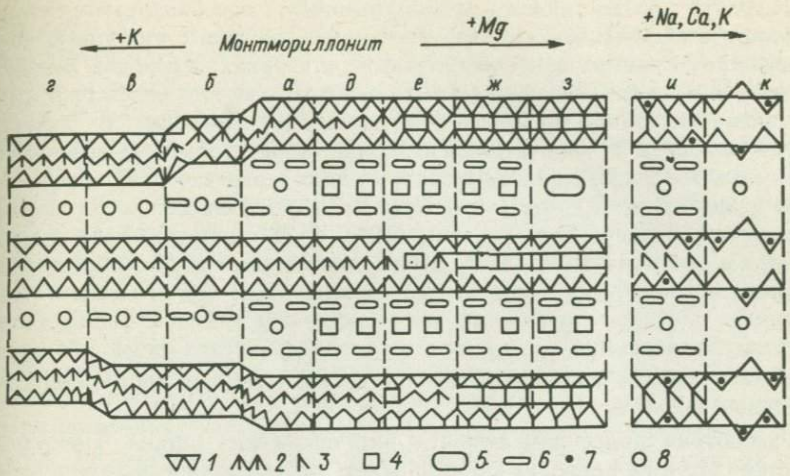


Рис. 34. Схема трансформационного преобразования диоктаэдрического монтмориллонита (*а, б*) в гидрослюду (*в, г*), триоктаэдрические слоистые фазы (*д — з*) и полевые шпаты (*и, к*) при гидротермальных условиях.

1 — тетраэдры; *2* — Al-октаэдры; *3* — частично разрушенные Al-октаэдры; *4* — октаэдрический и межслоевой обменный Mg; *5* — $Mg(OH)_2$; *6* — H_2O; *7* — тетраэдрический Al; *8* — межслоевые катионы K, Na, Ca.

$T < 400°$ C в присутствии $MgCl_2$ в ректорит, а не в тосудит объясняется наличием обменного Ca в исходном монтмориллоните. В дополнительных опытах по совместному действию Ca, Na, Mg на исследуемый образец при $T = < 400°$ C в продуктах устанавливается ректорит, как это наблюдалось в опытах только с добавкой $CaCl_2$.

Остановимся также на характеристике замещений в тетраэдрических сетках. Монтмориллониты с концентрацией заряда в октаэдрах при увеличении температуры до 350—400° C в 22-часовых опытах разрушаются на ди- и триоктаэдрические фазы, которые с добавками изменяются по-разному. Диоктаэдрический монтмориллонит в отличие от бейделлита и каолинита ограниченно переходит в слоистые фазы: гидрослюду (с KCl), ректорит (с $CaCl_2$) и неупорядоченную смешаннослойную фазу хлорит — монтмориллонит (с $MgCl_2$). Однако и здесь в новообразованиях проявляются структурные особенности исходного материала. Так, в опытах с добавкой KCl ($T = 300°$ C; 22—44 ч) монтмориллонит гидрослюдизируется постепенно через полный спектр неупорядоченных смешаннослойных фаз типа слюда — монтмориллонит. Гидрослюда, образуемая при максимальных параметрах опытов, имеет в плоскости базиса разупорядоченную структуру, как бы унаследуя разупорядоченность слоев в структуре исходного монтмориллонита. Ее значение $d_{001} = 10{,}4$Å несколько завышено относительно 10,0Å обычных диоктаэдрических слюд, что предполагает переход монтмориллонита в слюду через вермикулитоподобное образование. Это, вероятно, должно быть типично при гидрослюдизации монтмориллонитов с низкими замещениями Al → Si в условиях недостатка свободного Al.

Фиксируя с возрастанием температуры опытов преобразование слоистых силикатов в алюмосиликаты, следует отметить разную структурную подготовленность исходных монтмориллонитов для таких переходов. В случае бейделлита имеются все предпосылки, необходимые для перехода в слюду или смешаннослойные фазы без разрушения 2:1-постройки. В случае же монтмориллонита с концентрацией заряда в октаэдрах тетраэдрический заряд может образоваться лишь за счет октаэдрического Al (если он не имеет межслоевого Al), что значительно ослабит связь между тетраэдрическими сетками пакета. При $T = 400 \div 500°$ С за 22 ч в присутствии хлоридов K, Na, Ca это приводит к разрушению монтмориллонита с образованием *полевых шпатов: санидина — при добавке* KCl, *олигоклаза* — NaCl, анортита — $CaCl_2$ и других неслоистых структур. Каркасные постройки, вероятно, развиваются из фрагментов тетраэдрических сеток монтмориллонита (см. рис. 34, *и,к*), на которые он распадается при прогрессирующем замещении Al → Si.

Рассмотрим далее замещения в октаэдрических сетках. Присутствие в системе Mg и Fe приводит к образованию триоктаэдрического монтмориллонита. Постепенные изменения заселения октаэдрических позиций в монтмориллоните для добавок Na и Ca устанавливаются в 22-часовых опытах при 400° С, а при добавке Mg — при 250° С. Повышенные температуры перехода ди- в триоктаэдрическую фазу с Na и Ca, вероятно, объясняются тем, что в исходном монтмориллоните Mg был в октаэдрах и перераспределение его стало возможным лишь в результате разрушения октаэдрической сетки при замещении части Si на Al. В случае добавки Mg низкая температура (~250° С за 22 ч) перехода ди- в триоктаэдрическую фазу указывает на энергетическую выгодность этого преобразования при наличии в растворе свободного Mg. Это подтверждается также синтезом триоктаэдрических фаз при 250° С в 22-часовых опытах по совместному воздействию на монтмориллонит катионов Na, Ca, Mg.

Специфика отмечаемых ди- триоктаэдрических переходов в 3-часовых опытах устанавливается по постепенному смещению рефлексов *hk*0. Существование промежуточного фона в области рефлексов 060 1,49 и 1,52Å, не типичного для распространенных природных слоистых силикатов, может свидетельствовать о постепенности перехода диоктаэдрического монтмориллонита в триоктаэдрический. Дефектные образования с перекрывающимися рефлексами *hk*0 ди- и триоктаэдрических фаз отмечались также при низкотемпературном синтезе монтмориллонитов другими исследователями [Эмс Л. Л., Сэнд Л. Б., 1958]. Одним из необходимых кристаллохимических условий существования ди- триоктаэдрической фазы является совмещение *размеров и мотивов тетра- и октаэдрических сеток, что привело бы к искажению* геометрии дитригональных пустот.

Искажения в тетраэдрических сетках малореальны, поскольку в минералах групп каолинита, слюд и хлоритов симметрия поверхности базиса кислородных триад жестко контролируется прочными межпакетными связями. Это согласуется с ограниченностью твердых растворов между ди- и триоктаэдрическими *образованиями*.

В монтмориллонитах слабое взаимодействие межслоевых катионов с силикатными слоями благоприятствует развороту тетраэдров не только в плос-

кости базиса, но и перпендикулярно к базису, что расширяет пределы гибкости тетраэдрических сеток, а следовательно, и возможности их приспособления к различным мотивам и размерам октаэдрических сеток. В связи с этим можно полагать, что экспериментальный низкотемпературный переход от ди- к триоктаэдрическому монтмориллониту в присутствии Mg и Fe происходит существенно трансформационным путем с участием большой доли топотаксического механизма (см. рис. 34). В свою очередь новообразованный триоктаэдрический монтмориллонит, устойчивый в гидротермальных Ca-, Na-средах в 22-часовых опытах при 400—500° C, а с добавкой $MgCl_2$ — при 500° C, трансформируется в неупорядоченное смешаннослойное образование талька и монтмориллонита. Наши данные, как и данные других исследователей [Кайе С., Хэнин С., 1949], показывают, что триоктаэдрический монтмориллонит при низких значениях p — T-параметров может переходить в хлориты, а при более высоких — в тальк и слюды.

При сравнении трансформаций монтмориллонитов и каолиновых минералов в гидротермальных минерализованных средах обращает на себя внимание тот факт, что именно бейделлит, а не монтмориллонит дает продукты, сходные с получающимися при изменении каолинита. Это подтверждает предложение, что промежуточная фаза при преобразовании каолинитов имеет бейделлитоподобный характер. Низкая температура (200—250° C) преобразования бейделлита в слюды (с KCl, NaCl) и упорядоченные смешаннослойные фазы (с $CaCl_2$, $MgCl_2$), в отличие от соответствующей температуры для монтмориллонита и каолинита, указывают на наличие структурных причин в исходной фазе. Возможно, это связано с асимметрией распределения тетраэдрического заряда в бейделлите, что при его преобразовании с добавками Ca-, Mg-хлоридов в соответствующих p_{H_2O} — T-условиях приводит к формированию упорядоченных смешаннослойных фаз. Добавки K-, Na-хлоридов меньше способствуют такому проявлению первичной неоднородности, так как монтмориллонитовые пакеты с K^+ и Na^+ могут сжиматься даже при незначительном тетраэдрическом заряде. Структурные различия в первичной бейделлитовой постройке тем самым нивелируются.

Структурная преемственность при гидротермальных изменениях слоисто-ленточных силикатов

В отличие от монтмориллонитов сепиолит и палыгорскит служат удобными объектами, на которых прослежены структурные преобразования под давлением в «сухих» и гидротермальных условиях. Использование анвильных установок (см. рис. 14) выявило ослабленные участки их структур, т. е. те неустойчивые звенья, которые в первую очередь претерпевают разрывы под давлением. С разрушением этих участков начинаются распад всей структуры и образование нового минерала или их ассоциаций в зависимости от химизма среды.

Ослабленные участки структуры. Как видно из рис. 35, для сепиолита, обработанного на плоских наковальнях, в серийной подборке дифрактограмм прессованного материала с увеличением давления прослеживается уменьшение интенсивности рефлексов $0kl$ и $0k0$ при увеличении интенсивности

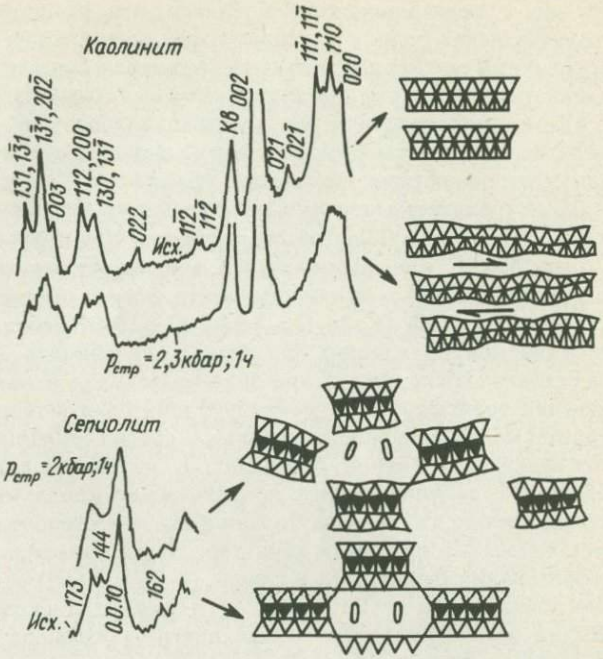


Рис. 35. Дифрактограммы неизмененных и измененных в условиях стресса каолинита и сепиолита и схемы структурных преобразований этих фаз, отражающие положение ослабленных участков структур.

общих рефлексов *hkl*: 4,32 (131); 3,20 (133); 2,57Å (173). Это свидетельствует как об общей неустойчивости структуры, так и о избирательности ее реакции на стресс, когда прежде всего происходят разрывы Si — O — Si-связей, соединяющих пакеты талькового типа в ленты. Достаточно давления 0,15—0,30 кбар при комнатной температуре, чтобы разрушение структуры выявлялось в 5-суточных опытах. В случае палыгорскита ухудшение степени окристаллизованности материала и нарушение волокнистой текстуры с ростом стресса сопровождаются избирательным ослаблением интенсивности рефлексов 0*k*0 и 00*l* и некоторым повышением *h*00. Следовательно, нарушения проходили в направлении, поперечном удлинению волокон, и отчасти в плоскости пакетов, что, как и в случае сепиолита, свидетельствует о неустойчивости кремнекислородных «мостиков», связывающих монтмориллонитовые пакеты в ленты. Как оказалось, каолинит также неустойчив в условиях стресса, однако причина его изменений при этом связана специфическими особенностями структуры (что обсуждается ниже).

Трансформационный характер структурных преобразований. Из рис. 36 видно, что реакции при наличии катионов в паровой фазе проходят как с преемственностью элементов исходных структур, так и с их частичной перестройкой (например, при преобразовании Mg-монтмориллонита в тальк) или с достраиванием и включением новых фрагментов (например, при формировании триоктаэдрических хлоритов или слюд).

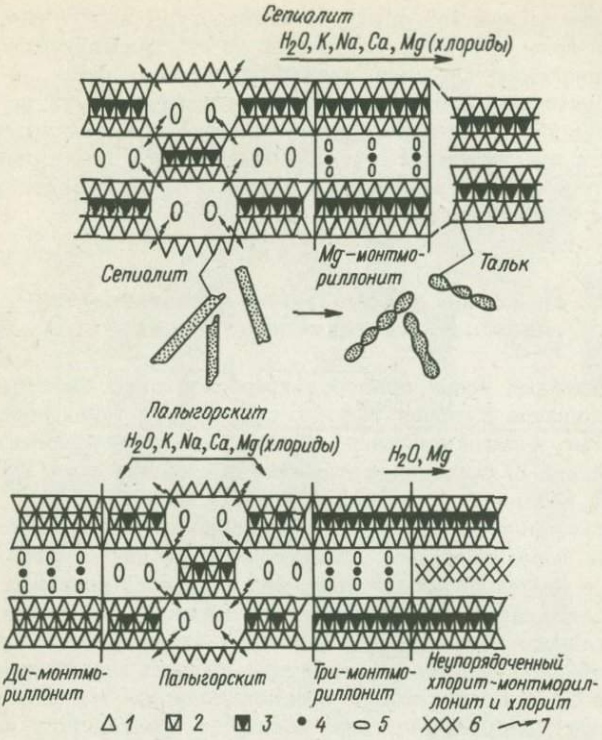


Рис. 36. Схемы трансформационных преобразований структур слоисто-ленточных силикатов в гидротермальных условиях под давлением.

1 — тетраэдры; *2* — диоктаэдры; *3* — триоктаэдры; *4* — обменные катионы; *5* — молекулы воды; *6* — гидраргиллит-бруситовый слой хлоритов; *7* — ослабленные участки структур сепиолита и палыгорскита; переход сепиолита в тальк с разлинзованием кристаллитов схематично показан по данным электронно-микроскопических наблюдений (60 000×).

Как и в случае перехода каолинит → бейделлит (см. рис. 32), морфология трансформационного перехода сепиолит → Mg-монтмориллонит → тальк весьма специфична. На рис. 36 видно, что щепковидные и игольчатые непрозрачные под электронным микроскопом кристаллы сепиолита вначале приобретают четковидную форму, т. е. расчленяются на микроблоки по трещинам, поперечным к удлинению [Чубарь К. и др., 1977]. Со временем четковидные выделения становятся прозрачными и тонкими, дают точечную гексагональную микродифракционную картину и затем обособляются, образуя округлые правильно очерченные пластинки. Именно для таких образований в конечном итоге выявляется дифракционная картина талька [Нельсон Б. В., Рой Р., 1958]. Слоисто-ленточная исходная постройка в результате обрушения трехэтажных пакетов как бы «расплывается» и образует листовую структуру. Эта структура сначала является дефектной и обнаруживает рентгеновские свойства Mg-монтмориллонита вследствие неоднородности только что сформированных межпакетных промежутков и других структурных особенностей.

С увеличением экспозиций опытов и температуры вытесняются молекулы межпакетной воды, структура сжимается по c^*, формируются водородные связи, сочленяющие смежные кремнекислородные сетки, и образуется обычная структура талька. В случае палыгорскита синтез ди- и триоктаэдрического монтмориллонитов связан только с бóльшим содержанием Al в системе, так как в мотивах структур имеется сходство, с одной стороны, между палыгорскитом и сепиолитом, с другой — между продуктами синтеза, т. е. тальком и монтмориллонитом.

СТАДИЙНОСТЬ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ СЛОИСТЫХ И ПСЕВДОСЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Из приведенных выше примеров преобразований слоистых и псевдослоистых силикатов вытекает вывод о стадийности таких преобразований: одни слоистые фазы сменяются другими на пути к синтезу конечных образований; рис. 37 схематично отражает важнейшие этапы этих процессов. Несмотря на различия трансформирующихся фаз по составу и структуре (двух- и трехслойность, ди- и триоктаэдричность и пр.), намечается, как правило, три последовательно сменяющих друг друга этапа: начальные изменения → синтез промежуточных фаз → синтез конечных фаз. Такие этапы особенно хорошо выдержаны при наличии нейтральных 0,5—1М хлоридных гидротермальных сред. Они часто выдерживаются и при карбонатных и особенно сульфатных средах, однако здесь значительное распространение приобретают синтезы с преемственностью гораздо меньших по размеру структурных единиц или, возможно, проходящие через полное перераспределение атомов и ионов при растворении силикатов в гидротермальных растворах (особенно в щелочно-карбонатных) и в паровых средах.

I этап — трансформационный генезис монтмориллонитов. Важнейшей чертой начальных изменений во всех исследованных случаях является синтез монтмориллонитов. Они включают следующие разновидности: 1) с заселением октаэдрических позиций по ди- и триоктаэдрическому мотивам; 2) с расположением Al в октаэдрах (случай обычных монтмориллонитов) или в тетраэдрах с реализацией Si — Al-замещений (случай бейделлитов). Последняя разновидность типична для трансформационных преобразований минералов группы каолинита (см. рис. 32), тогда как образование обычных ди- и триоктаэдрических монтмориллонитов происходит при трансформациях природного (Al, Mg, Fe)-монтмориллонита и палыгорскита.

Такое различие монтмориллонитов объясняется разным механизмом перестройки исходных структур: в случае каолинита благодаря Si — Al-координационным перестройкам осуществляется как бы «поворот» на 180° вершин части Si — O-тетраэдров с захватом Al в позиции, ранее принадлежавшие кремнию; в случае обычного (Al, Mg, Fe)-монтмориллонита происходит распад его структуры (по типу распада твердых растворов) с образованием энергетически выгодных построек ди- и триоктаэдрического монтмориллонитов; в случае палыгорскита осуществляется распад слоисто-ленточной структуры в участках сочленения в ленты монтмориллонитоподобных пакетов и далее идет обособление пакетов с ди- и триоктаэдрическим мотивами,

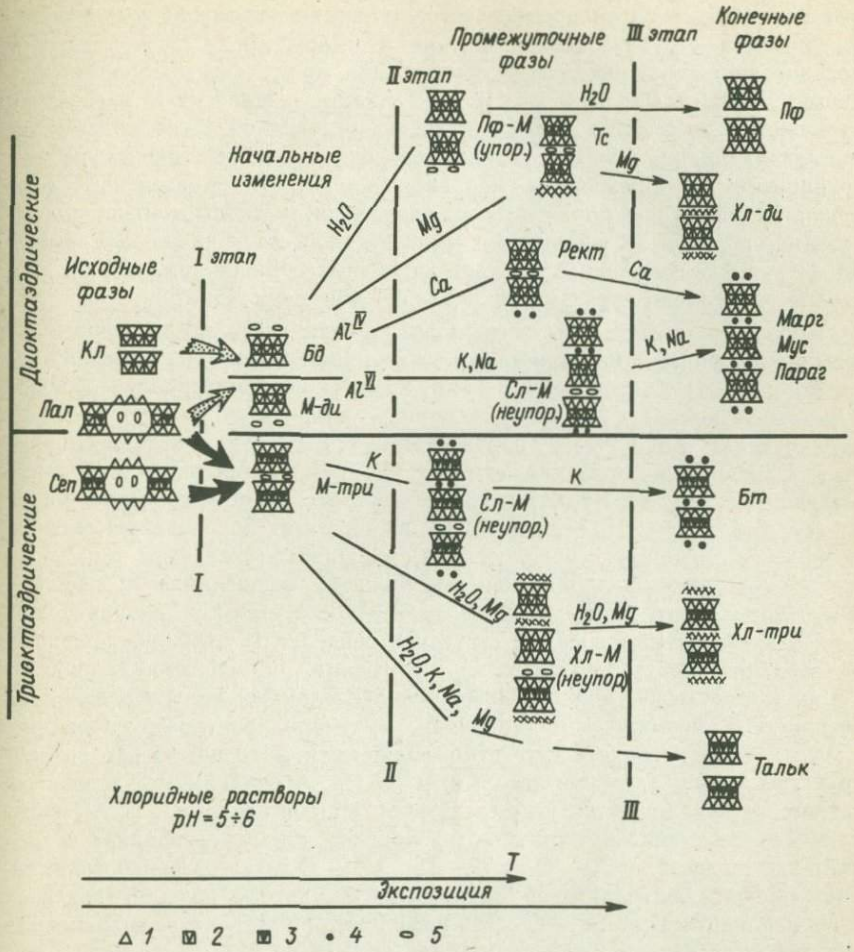


Рис. 37. Этапы трансформационных преобразований слоистых и псевдослоистых силикатов в гидротермальных условиях под давлением.

Фазы: *Кл* — каолинит, *Пал* — палыгорскит, *Сеп* — сепиолит, *Бд* — бейделлитоподобная, *М* — монтмориллонит; М-ди — диоктаэдрический, М-три — триоктаэдрический, *Пф — М* (упор.) — упорядоченная смешанно-слойная фаза пирофиллит — монтмориллонит, *Тс* — тосудит, *Рек* — ректорит, *Сл — М* (неупор.) — частично упорядоченная смешаннослойная фаза слюда — монтмориллонит, *Хл — М* (неупор.) — то же, хлорит — монтмориллонит, *Пф* — пирофиллит, *Хл*-ди — диоктаэдрический хлорит, *Марг* — маргарит, *Мус* — мусковит, *Параг* — парагонит, *Бт* — биотит, *Хл* — три-триоктаэдрический хлорит; фрагменты структур: *1* — тетраэдры, *2* — диоктаэдры, *3* — триоктаэдры, *4* — межпакетные катионы, *5* — обменные катионы и молекулы воды.

как у (Al, Mg, Fe)-монтмориллонита. Поскольку Al — Mg-замещения в случае сепиолита ограничены, преобразования этого минерала реализуются проще, чем у палыгорскита, и после распада его слоисто-ленточной структуры на пакете образуется Mg-монтмориллонит, переходящий в тальк с увеличенным параметром *c* * (возможно, частично упорядоченная смешаннослойная фаза Mg-монтмориллонит — тальк), а затем в обычный тальк.

II этап — трансформационный генезис смешаннослойных образований.

Этот этап отражает существенную перестройку новообразованных монтмориллонитовых структур, когда из них формируются в разной степени упорядоченные смешаннослойные образования. Во всех опытах при фиксированных $T = 250 \div 450°$ С и $p_{H_2O} = 1 \div 2$ кбар с увеличением экспозиций уменьшается количество монтмориллонита и увеличивается содержание в продуктах опытов смешаннослойных фаз, что и является доказательством реакционного их образования. Как видно из рис. 37, определенные типы смешаннослойных фаз образуются по определенным типам монтмориллонитов; таким образом, их специфика определяется на этапе начальных изменений, а также сильно зависит от типа катионных добавок (см. рис. 37, 32), которые закрепляют структурные различия монтмориллонитов.

Наиболее примечательны синтезы фаз по бейделлиту, когда лучше всего выявляются трансформационные связи смешаннослойных образований в целом (см. рис. 32). Так, по одному и тому же исходному материалу — бейделлиту — в зависимости от типа катионной добавки возникают частично упорядоченные (с K и Na) и упорядоченные (с Ca и Mg) смешаннослойные фазы. Однако если примесей немного и они представляют собой смесь катионов (Ca, Mg, Na, K), как это имеет место в системе «природный каолинит (см. табл. 4) + H_2O-пар», это не препятствует образованию смешаннослойности: возникает упорядоченная смешаннослойная фаза типа пирофиллит — Al-монтмориллонит или при больших экспозициях Al-хлорит — Al-монтмориллонит. Таким образом, возможности генезиса смешаннослойности заключены уже в самой структуре бейделлита, стабилизированной, как это показано в опытах с Al — Si-гелями, примесными катионами.

Сам тип построек упорядоченных смешаннослойных фаз с чередованием межпакетных промежутков (например, монтмориллонитового, слюдяного и других типов) свидетельствует о полярности исходной бейделлитовой структуры в распределении как Si и Al по (Si, Al)-сеткам, так и электростатических зарядов сеток (как следствие). Иными словами, (Si, Al)-сетки должны иметь правильное или приближающееся к нему чередование по типу *ABAB* и т. д., где *A* — Si — O-, а *B* — (Si, Al) — O-сетки. Возникновение такой полярности бейделлитовой структуры объясняется с позиций трансформации каолинита: если Si — O-сетки в каолинитовой структуре сохраняются и наследуются при его бейделлитизации, а (Si, Al) — O-сетки только еще создаются, то Al в них может попасть из октаэдров 1:1-исходной структуры и закрепить свое положение под влиянием вводимого извне межпакетного катиона. Поскольку вводимые в систему при синтезах с добавками катионы K и Na практически не имеют прочно связанных гидратных оболочек [Самойлов О. Я., 1957] (фиксация их приводит в конечном итоге к возникновению мусковита и парагонита соответственно), это обусловлено сжатием по оси *c* * от 14 до 10Å, т. е. примерно на 30%, промежуточной бейделлитовой структуры.

Трудно представить, чтобы такое сжатие было однородным по всем слоям. Скорее, можно предполагать измельчение трансформируемой структуры на микроблоки — домены, частично упорядоченное сочетание которых и приводит к постройке частично упорядоченных слюда-монтмориллонитовых фаз — первых продуктов II этапа синтеза, протекающего с участием хлоридов K и Na (см. рис. 32). Добавка Ca и Mg, обладающих прочно связанными гидрат-

ными оболочками, не вызывает такого дробления полярной бейделлитовой структуры (см. подобие размеров по c *, рис. 32) и по ней развиваются упорядоченные смешаннослойные фазы — ректорит (с Ca) и тосудит (с Mg).

III этап — трансформационный генезис конечных слоистых фаз. Как видно из рис. 37, структура конечных фаз, возникающих на III этапе стадийных преобразований, имеет много общих черт со структурой промежуточных фаз. Отличие заключается в исчезновении смешаннослойности как в упорядоченном, так и в частично упорядоченном вариантах переслаивания. Из сопоставления структурных схем следует, что исчезновение смешаннослойности связано с разрушением межслоевых промежутков монтмориллонитового типа. Две причины приводят к такому результату (при $p_{H_2O} = 1 \div 2$ кбар): увеличение температуры и экспозиции опытов. Влияние температуры на исчезновение смешаннослойных фаз прослеживается во всех синтезах. Когда температура приближается к 400—500° С, то в условиях опытов с короткими экспозициями достигается верхний температурный предел устойчивости диоктаэдрического монтмориллонита. Неустойчивость монтмориллонита приводит, например, к синтезу пирофиллита по каолиниту вместо 1:1-пирофиллит-монтмориллонитовой смешаннослойной фазы.

Парагонит или мусковит синтезируются вместо соответствующих частично упорядоченных слюда-монтмориллонитовых фаз уже в 3-часовых опытах при 500° С. С увеличением продолжительности опытов межпакетные промежутки монтмориллонитового типа постепенно сменяются промежутками слюдяного типа, поскольку для вхождения в структуру даже таких подвижных катионов, как Na и K, требуется время. Особенно медленно формируется бруситовый слой хлоритов при перестройке хлорит-монтмориллонитовых смешаннослойных фаз, возникающих по (Al, Mg, Fe)-диоктаэдрическому монтмориллониту, при дефиците Mg в системе (когда не вводится специально его добавка). Это объясняется тем, что Mg в таком монтмориллоните связан в октаэдрах слоистой структуры и для выхода его в паровую фазу требуется перекристаллизация исходного материала.

Роль фактора концентрации пока мало изучена, но представляется, что влияние его может быть значительным при переходе от II к III этапу последовательных изменений структур. Из рис. 19 видно, что поля составов смешаннослойных фаз часто оказываются удаленными от точек составов отдельных «компонентов» этих образований. Если катионная добавка будет смещать состав исходной смеси к составу фазы с простой структурой, то при благоприятных температурных условиях и достаточной продолжительности эксперимента это может явиться основной причиной исчезновения смешаннослойности. Так, повышение концентрации $CaCl_2$ в опытах с каолинитом, когда состав смеси приближался к $CaAl_2Si_2O_8$, приводило к увеличению выхода в продуктах опытов анортита и уменьшению выхода Ca-ректорита. В свою очередь сохранение смешаннослойности в случае совпадения составов фаз II и III этапов, при широкой распространенности фазы III этапа в природе, указывающей на ее стабильность в метаморфизуемых осадках, будет свидетельствовать о метастабильности такого смешаннослойного образования.

Весь приведенный выше материал относится к структурным изменениям с унаследованием, когда одни слоистые фазы трансформируются в другие.

Во всех примерах выявилась роль смешаннослойных образований как определенных индикаторов этих процессов. Однако оказалось весьма интересным, что такие фазы в гидротермальных условиях синтезируются и по рентгеноаморфным Al — Si-гелям. Характер их образования в этих условиях заслуживает специального обсуждения.

РОЛЬ КООРДИНАЦИИ Al ПРИ СИНТЕЗЕ ДВУХЭТАЖНЫХ И СМЕШАННОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР ПО Al — Si-гелям

В системе Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O (см. рис. 15), если исходные гели отличались чистотой (содержание примесей $\leqslant 0{,}06$ вес. %), даже в опытах продолжительностью 30 сут при $p_{H_2O}=1 \div 2$ кбар и $T=350°$ С синтезировался каолинит (с Al^{VI}), а смешаннослойные фазы (с $Al^{IV}+Al^{VI}$) не образовывались. По природному каолиниту (примеси ~ 3 вес. %) в тех же условиях формировался пирофиллит — монтмориллонит (фаза впервые получена в гидротермальных синтезах Н. П. Вяхиревым и др. [1965]). Сходная картина наблюдалась и с синтезами бейделлита — главного стадийного образования на пути формирования смешаннослойных фаз — в опытах каолинит + добавки хлоридов K, Na, Ca, Mg и др., Al — Si-гель + $CaCl_2$. Хотя бейделлит и синтезировался по Al — Si-гелям в средах без катионных добавок, но с большими трудностями, причем только из смесей, обогащенных SiO_2, в длительных опытах. Выявляется, что небольшая добавка $CaCl_2$ к гелю каолинитового состава или привнос примесей в паровой фазе из Pt-ампулы с природным каолинитом в Pt-ампулу с чистым гелем состава $Al_2O_3 \cdot SiO_2$(!), когда две ампулы помещались рядом и участвовали в одном и том же опыте [32], приводили к синтезу бейделлита, а затем и смешаннослойных фаз (с $Al^{IV}+Al^{VI}$). Это свидетельствует о том, что примеси стабилизировали бейделлитовую и смешаннослойные структуры, определяли вхождение Al в тетраэдры и закрепляли его тетракоординирование.

В связи с этим возникает вопрос, каким образом осуществляется этот процесс стабилизации структур в гидротермальных условиях?

Обращаясь к опытным данным, отметим, что первой фазой, формирующейся уже в 7-часовых опытах по Si — Al-гелям в чистой системе SiO_2 — Al_2O_3 — H_2O, является каолинит (см. рис. 15). Поскольку его структура сложена Si — O-тетраэдрическими (без существенных Si — Al-замещений) и Al — OH-октаэдрическими сетками, естественно полагать, что при раскристаллизации гелей устойчивыми фрагментами структур в условиях опытов без добавок являются кремнекислородные и Al — OH-группировки, а алюмокислородные группировки неустойчивы. Однако, как следует из фазовой диагностики продуктов опытов с добавками, устойчивость этих продуктов повышается при введении в систему катионов K, Na, Ca, Mg. Уже небольшие катионные добавки [в меньшем количестве, чем это необходимо для синтеза слюд (с K, Na, Ca) и хлоритов (с Mg) в условиях заданной и контролируемой щелочности гидротермальной среды] компенсируют избыточные отрицательные электростатические заряды алюмокислородных группировок и тем самым делают их стабильными: попарное (и в других соотношениях) объединение Al — O- с Si — O-группировками в свою очередь ведет к синтезу бейделлита.

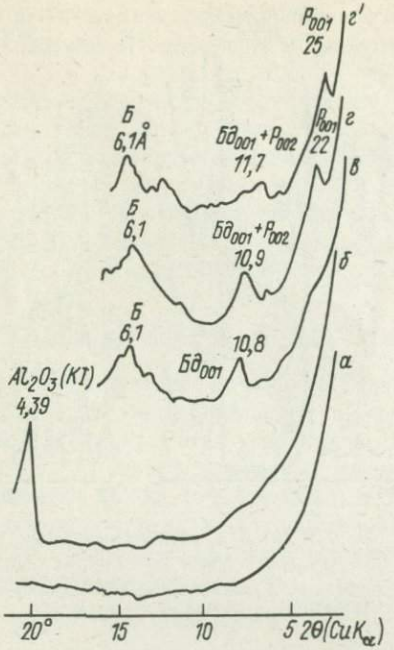


Рис. 38. Дифрактограммы фаз, синтезированных по гелю состава $1{,}5CaO \cdot 3{,}5Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ($p_{H_2O}=1$ кбар; $T=250°$ С; 20—360 ч); показаны последовательные изменения одного образца.

а — исходный гель; *б* — 450° С, 20 ч; *в* — 250° С, 48 ч; *г* — 250° С, 360 ч; *г'* — то же, после гликоляции; фазы: *Бд* — бейделлитоподобная, *Б* — бёмит, KI — KI-форма глинозема, *Р* — ректорит.

Дальнейшая трансформация полярной структуры бейделлита в структуры смешаннослойных фаз, как видно из рис. 32, уже не представляет трудности. Например, ректорит — смешаннослойная 1:1-структура с полярным распределением зарядов и $Al^{IV}+Al^{VI}$ в присутствии хлорида Са синтезируется по Al — Si-гелю [Томашенко А. Н. и др., 1971] или по каолиниту [31 и др.] уже за 1—3 ч, т. е. в ходе весьма кратковременых опытов, но как стадийное образование может быть синтезирована и в нейтральных средах в опытах с большими экспозициями (рис. 38). Таким образом, при раскристаллизации Al — Si-гелей характером гидротермальной среды существенно определяются координационные соотношения алюминия с OH-группами («чистая» Al — Si-система, когда образуется каолинит с Al^{VI}) или с кислородом (опыты с добавками, когда синтезируется бейделлит с $Al^{IV}+Al^{VI}$, переходящий в смешаннослойные фазы).

Другое влияние катионных примесей на синтез алюмосиликатов по Al — Si-гелям и каолиниту обнаруживается в гидротермальной среде со слабой щелочной реакцией, когда добавкой служит K_2CO_3. В этих условиях (см. рис. 16) при $p_{H_2O}=1$ кбар и $T\geqslant 350°$ С синтезируются кальсилит и лейцит с Al^{VI}. При взаимодействии с H_2O-паром за счет разложения K_2CO_3 образуются K^+ и HCO_3^- (с повышением pH до 7—8), что ведет к формирова-

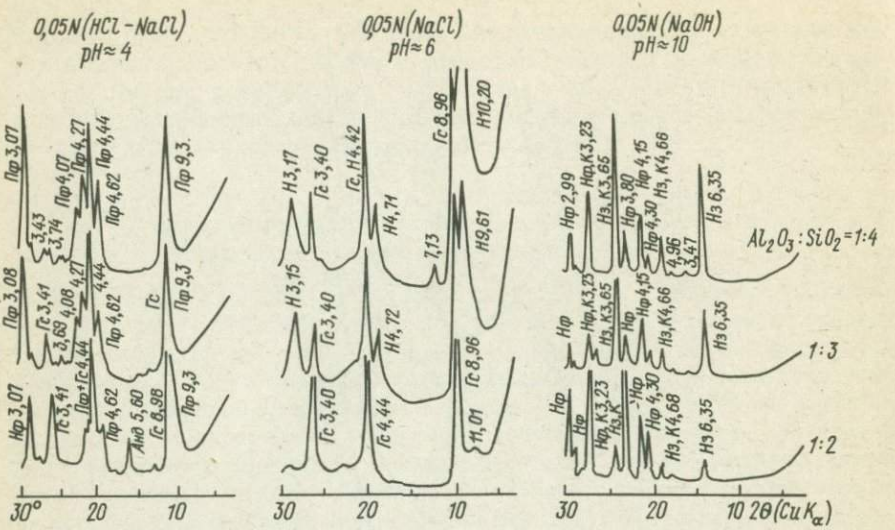


Рис. 39. Преобразование Al — Si-гелей в гидротермальных растворах различной щелочности ($p_{H_2O}=1$ кбар; $T=450°$ С; 3 сут).

Фазы: *Гс* — гидральсит, *Пф* — пирофиллит, *Н* — неупорядоченная смешаннослойная, *К* — канкринит, *Нз* — нозеан, *Нф* — нефелин, *Анд* — андалузит.

нию по гелю или каолиниту таких группировок, которые имеют Al^{IV}. Синтез лейцита и кальсилита по такому структурно подготовленному материалу осуществляется легко. Эти образования подавляют синтез мусковита, т. е. фазы, в которой содержится как Al^{IV}, так и Al^{VI}.

Специальная серия опытов проведена по однотипным Al — Si-гелям при постоянных p_{H_2O} — T-параметрах в гидротермальных растворах с добавками NaCl, NaCl+HCl и NaOH, которые содержали одинаковый эквивалент Na (0,05 г-экв), но различались щелочностью. Как видно из рис. 39, новообразованные фазы различаются в зависимости от характера гидротермальных сред. В кислых растворах (pH=1,5÷4) формируется пирофиллит 1Tk (андалузит и гидральсит). В нейтральной среде основными новообразованиями являются гидральсит (Al^{VI}) * и неупорядоченная смешаннослойная фаза типа пирофиллит — бейделлит с $Al^{IV}+Al^{VI}$ и преобладанием пирофиллитовых межслоевых промежутков. В щелочных условиях формируются каркасные алюмосиликаты — нефелин, нозеан, канкринит, содержащие только Al^{IV}.

Следовательно, пути синтеза существенно зависят от характера структурной подготовки Al — Si-составов и от кислотности — щелочности гидротермальной среды. Обнаружение этого явления и использование его при экспериментировании позволяют целенаправленно формировать фазы в гидротермальных условиях. Появляется возможность синтезировать или каолинит и пирофиллит, или бейделлит и 1:1-пирофиллит — монтмориллонит,

* Шестерная координация Al в гидральсите определена В. И. Ивановым (ИГЕМ АН СССР) для мономинерального образца, синтезированного А. Н. Томашенко по гелю с Al_2O_3: SiO_2=1:1 при $T=450°$ С, $p_{H_2O}=1$ кбар за 720 ч.

а также другие смешаннослойные фазы в зависимости от типа катионной добавки либо от показателя pH суспензии исходного глинистого минерала и воды.

В химически агрессивных средах (кислых и щелочных) увеличивается доля процесса, идущая через растворение компонентов, поэтому особенности фазообразования при этом должны рассматриваться в связи со свойствами растворов. Например, растворимость Al_2O_3- и SiO_2-гелей резко увеличивается с возрастанием щелочности растворов [Коренс С. В., 1969].

Гидроокись Al, являясь амфотерной, в щелочных условиях проявляет свои кислотные свойства, что приводит к формированию хорошо растворимых алюминатов:

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O;$$

Al в этих соединениях имеет четверную координацию и является аналогом кремния. Для Al — Si-смесей это подтверждается опытами при повышенных p_{H_2O} — T-параметрах, поскольку в этих условиях синтезируются не силикаты Al, а алюмосиликаты. О синтезе каркасных алюмосиликатов именно из растворов свидетельствует также тот факт, что в этом случае продукты синтеза представлены монокристаллами с поперечником $\geqslant 0{,}05$ мм.

В кислых условиях гидроокись Al проявляет свойства основания и Al переходит в раствор, например, по реакции

$$Al(OH)_3 + HCl \rightarrow AlCl_3 + 2H_2O;$$

в этом случае Al является катионом подобно Mg и для него характерна шестерная координация.

Таким образом, в кислых и щелочных растворах направление синтеза контролируется поведением Al, который из-за своей амфотерности в щелочных условиях является аналогом кремния, а в кислых — аналогом Mg и Fe, что и определяет формирование в процессе синтеза алюмосиликатов или силикатов Al. При высокой степени очистки Al — Si-гелей удалось синтезировать весьма хорошо окристаллизованные каолинит и пирофиллит, что не удавалось в опытах Р. Роя и Е. Ф. Осборна [1954]. При использовании для синтезов менее чистых составов складывается неправильное мнение о невозможности получения в гидротермальных условиях каолинита, который обладал бы высокой степенью совершенства кристаллической структуры.

УСЛОВИЯ ГЕНЕЗИСА СМЕШАННОСЛОЙНЫХ ФАЗ

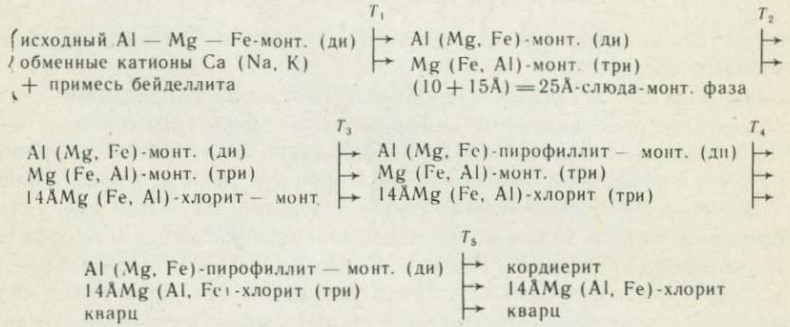
Формирование смешаннослойных структур давно привлекает внимание полевых геологов, глиноведов и экспериментаторов. Малая энергетическая выгодность таких структур представляется очевидной. Однако даже при длительных экспозициях под давлением часто не удается разделить смешаннослойные структуры на отдельные составляющие. В природе же такое разделение не является чем-то исключительным. Представляется, что среди факторов, обеспечивающих формирование смешаннослойных структур или способствующих их разложению, кроме уже отмеченных играет роль способ, которым передается давление при экспериментальном и природном

процессах метаморфизма. Как видно из рис. 10, в рабочем объеме, где помещена Pt-ампула с образцом, не происходит перемешивания материала или перетирания частиц, что судя по структурам сланцеватых метаморфических пород постоянно осуществляется в природе.

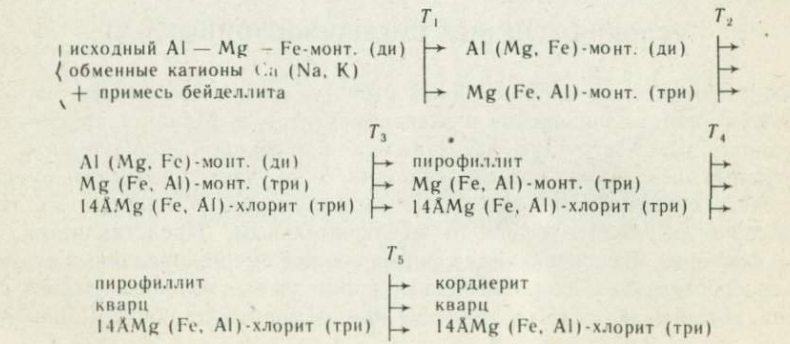
Условия, создаваемые экспериментально, наиболее сходны с теми, которые существуют в спокойно залегающих осадках, гидротермальных жилах, корах выветривания, зонах околожильных изменений пород, откуда главным *образом были извлечены смешаннослойные образования, и в частности* каолинит — монтмориллонит [9 и др.]. Таким образом, синтезируя смешаннослойные образования, можно выявлять реальные из многих теоретически возможных реакций, записывая их начальные и конечные члены в форме компонентов смешаннослойных образований. Реакции такого типа, вероятно, наиболее близки к реализующимся в сланцах, тогда как реакции в низкотемпературных гидротермальных жилах и спокойно залегающих осадках, как показывают эксперименты, могут протекать с участием смешаннослойных образований.

Проиллюстрируем это на примере изученных преобразований диоктаэдрического монтмориллонита аскангель, так как рентгеновские определения дают сведения лишь о типах фаз, возникающих по монтмориллониту, *и выявляют только основные тенденции в химизме протекающих процессов.*

Фазовые преобразования с участием смешаннослойных фаз (в приводимых составах Al преобладает над Mg и Fe):



Наиболее возможные фазовые преобразования с участием простых структур:



Как видно из рис. 37, структуры хлорита и, возможно, пирофиллита образуются под давлением постепенно, путем переработки со временем неупорядоченной хлорит-монтмориллонитовой структуры. При этом уменьшается доля межпакетных промежутков монтмориллонитового типа, стабилизируются межпакетные водородные связи и оформляется бруситовый слой хлоритов.

ОТНОШЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТРУКТУР СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ К СТРЕССУ

На примере опытов с сепиолитом и палыгорскитом отчасти было показано, что минералы глин не одинаково реагируют на стрессовое воздействие. Применение плоских наковален (см. рис. 14) для создания простого стресса или установок типа «цилиндр — поршень» для получения квазигидростатического давления позволяют выявить относительную устойчивость различных участков структур. Ниже рассматривается поведение в условиях стресса каолинита, галлуазита и монтмориллонита.

Как видно из дифрактограмм (рис. 40), для образцов каолинита, подвергнутых давлению $p_{стр}=0{,}15 \div 2{,}3$ кбар и $T=18°$ С, отмечается ослабление всех рефлексов $hk0$, $0kl$, hkl, однако всегда в меньшей степени оно касается тех рефлексов, у которых $k=3n$ (где $n=1, 2, 3, \ldots$). Это можно объяснить нарушением слоевой упорядоченности в структуре со смещениями пакетов по оси b (вероятно, на $b/3$), которые происходят на фоне общей диспергации материала. Дифракционные картины каолинита, подвергнутого гидростатическому давлению $p_{H_2O}=3{,}3$ кбар при нагревании до 40—300° С за 5—26 ч, в общих чертах остаются близкими к дифрактограммам исходных образцов. Рефлексы $hk0$, $0kl$, hkl хорошо выражены, что свидетельствует об отсутствии нарушений слоевой упорядоченности в структуре.

Следующая серия опытов поставлена для изучения изменения структуры каолинита, предварительно подвергнутого действию стресса (рис. 40, *г*), в гидростатических условиях (рис. 40, *ж*). При действии $p_{H_2O}=0{,}1$ кбар и $T=100°$ С в течение 5 ч отмечается усиление максимумов 110, 111, 021, 112, $11\bar{2}$, $02\bar{2}$, ..., что связано с частичной перекристаллизацией дефектной структуры, ее переходом в более упорядоченное состояние. При $p_{H_2O}=0{,}5$ кбар и $T=100°$ С в течение 5 ч восстановление структуры происходит значительно медленнее. Таким образом, наиболее четко регистрируемые изменения структуры каолинита обусловлены стрессом. Стресс ухудшает кристалличность образцов и вызывает нарушение упорядоченности слоев по оси b.

Для выявления различий в структурных изменениях каолинита в условиях стрессового ($p_{стр}=0{,}15 \div 2{,}3$ кбар; $T=18 \div 200°$ С) и квазигидростатического ($p_{квг}=11$—17 кбар; $T=18 \div 400°$ С) давлений проведена серия опытов, результаты которых представлены на рис. 41. Структура каолинита здесь при всех условиях претерпевает изменения. При $p_{стр}=0{,}15 \div 0{,}75$ кбар, $p_{квг}=1{,}15 \div 5{,}0$ кбар и $T=18°$ С (рис. 41, *б*, *в*) влияние давления почти не отразилось на распределении интенсивности рефлексов $00l$ и $h0l$, однако рефлексы $0kl$, $hk0$, hkl при $k \neq 3n$ ($n=0, 1, 2, 3, \ldots$) заметно ослабляются,

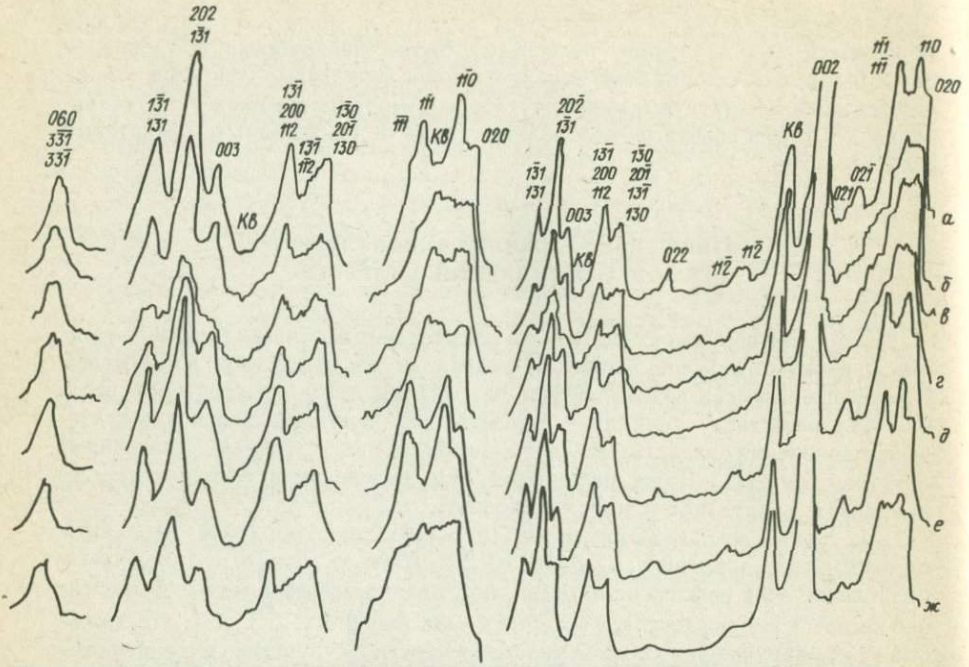


Рис. 40. Дифрактограммы каолинита, подвергнутого действию стрессового и гидростатического давлений.

Кривая	$p_{стр}$, кбар	p_{H_2O}, кбар	T, °С	Экспозиция, ч
а		Исходный образец		
б	0,15	—	18	100
в	2,3	—	18	1
г	2,3	—	200	1
д	—	3,3	40	14
е	—	3,3	300	26
ж (*г*)	—	0,1	100	5

Все образцы для устранения текстурирования отсняты в смеси с корковой пудрой (*Кв* — кварц).

тогда как при $k=3$ они существенно не изменяются. Это свидетельствует о нарушении упорядоченности пакетов по оси b с вероятным смещением на $b/3$. Увеличение давления до $p_{стр}=2{,}3$ кбар и $p_{квг}=11 \div 17$ кбар (рис. 41, *г*, *д*) способствовало еще большему ослаблению рефлексов вплоть до исчезновения пиков $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$, $02\bar{1}$, 112, 022, ... на фоне общего ухудшения всей дифракционной картины, т. е. проявились более интенсивные смещения по оси b. Можно предположить, что давление привело здесь к частичному разрыву межпакетных связей O — OH структуры и к значительному измельчению материала. Повышение температуры до 200—400° С при максимальных значениях квазигидростатического давления (рис. 41, *е*, *ж*) ускорило разрушение структуры, действуя аналогично давлению.

Сопоставление дифрактограмм (рис. 40 и 41) выявляет общую направленность изменений каолинита под влиянием как стрессового, так и гидростатического давления, причем действие квазигидростатического сказывается слабее. При прочих равных условиях опытов давление $p_{стр}=2{,}3$ кбар

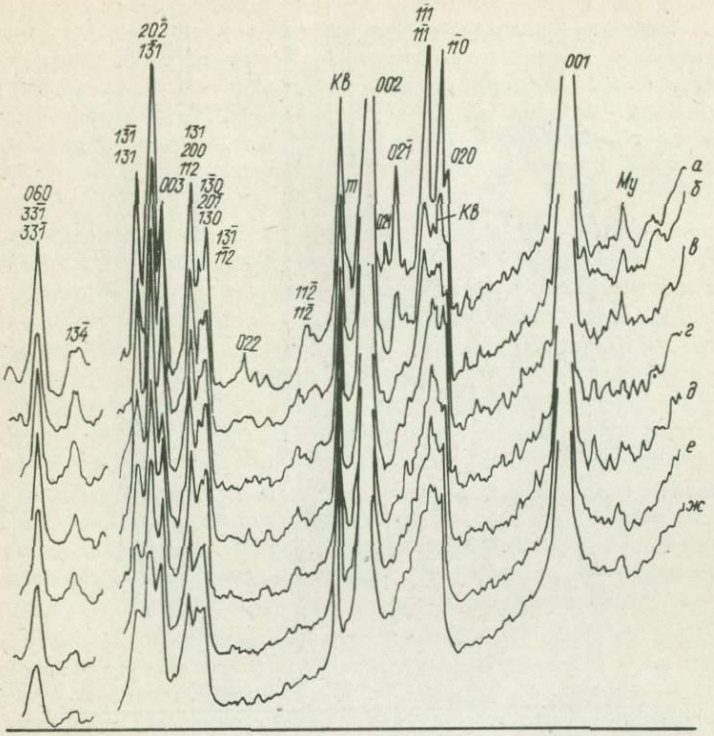


Рис. 41. Дифрактограммы каолинита, подвергнутого действию квазигидростатического давления (экспозиция 4 ч).

Кривая	$p_{квг}$, кбар	T, °С	Кривая	$p_{квг}$, кбар	T, °С
а	Исходный образец		*д*	17	18
б	1,15	18	*е*	17	200
в	5	18	*ж*	17	400
г	11	18			

Му — мусковит; *Кв* — кварц.

(рис. 40, *г*) дает такой же эффект, как $p_{квг} \approx 5 \div 11$ кбар (рис. 41, *в*, *г*). Таким образом, можно заключить, что стрессовое давление является основной причиной нарушений в структуре минерала. Квазигидростатическое давление вызывает те же нарушения лишь потому, что имеет стрессовую компоненту. Гидростатическое давление при температурах до 300° С и экспозициях 5—26 ч к каким-либо заметным нарушениям в структуре не приводит.

Набухающие глинистые минералы — галлуазит и монтмориллонит — исследовались при $p_{квг} = 11 \div 17$ кбар, $T = 18 \div 400°$ С. Для всех образцов выявляются характерные изменения дифракционной картины в области базальных пиков, особенно 001 (рис. 42). На дифрактограмме галлуазита при $p_{квг} = 17$ кбар, $T = 18°$ С по сравнению с картиной исходного образца отчетливо видно изменение формы рефлекса 001. Первоначально асимметричный пик с $d = 8{,}5$Å и с побочным максимумом при $d = 9{,}5$Å становится симметричным, побочный максимум исчезает, а максимум в целом смещается

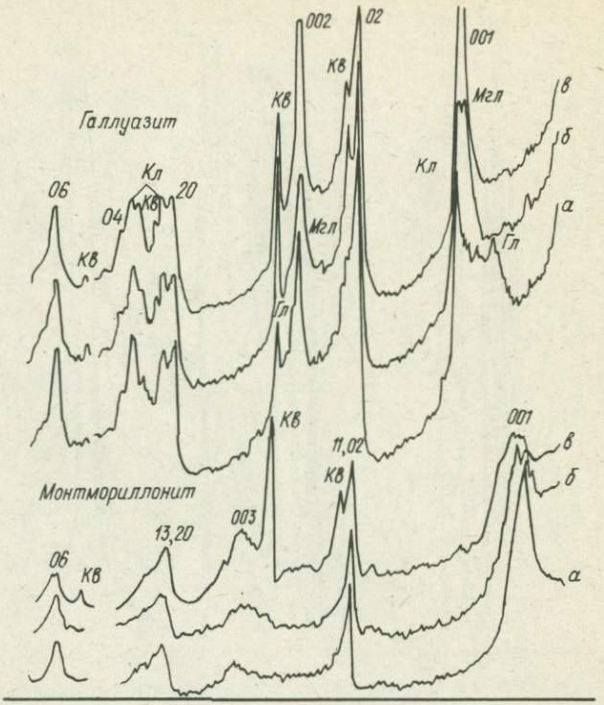


Рис. 42. Дифрактограммы галлуазита и монтмориллонита, подвергнутых действию квазигидростатического давления.

Минерал	Кривая	$p_{квг}$, кбар	T, °С	Экспозиция, ч
Галлуазит	*а*		Исходный образец	
	б	17	18	4
	в	11,5	275	4
Монтмориллонит	*а*		Исходный образец	
	б	17	18	4
	в	11,5	400	1,5

от 8,5 до 7,40Å. Одновременно исчезает пик 003 ($d=3{,}50$Å) и появляется слабый выступ с $d=3{,}60$Å. Это свидетельствует о преобразовании галлуазита в метагаллуазит в связи с удалением межпакетной воды из исходного образца. При повышении температуры до 275° С усиливаются отражения 00*l*, что, возможно, связано с изменением степени ориентации кристаллитов при преобразовании трубчатых форм в пластинчатые, как это отмечается в гидротермальных опытах.

На дифрактограмме монтмориллонита при $p_{квг}=17$ кбар, $T=18°$ С выявляются ослабление отражения 001 и смещение его центра тяжести в сторону бóльших углов Θ. Сокращение межплоскостного расстояния от 14,6 до 13,2Å связано с частичным удалением межпакетной воды, что, вероятно, сопровождается возникновением неупорядоченного смешаннослойного образования монтмориллонит — частично дегидратированный монтмориллонит. Такая направленность процесса усиливается с повышением температуры, что устанавливается по сокращению d_{001} примерно до 12Å.

Переходя к обсуждению результатов, отметим, что наиболее эффективно воздействие стрессового и квазигидростатического давлений на структуру каолинита, приводящее к нарушениям в решетке и к ее разупорядочению. Процесс связан с возникновением дислокаций, проявляющихся в смещении пакетов по оси b. Гидростатическое давление не вызывает такого рода смещений, и если выдерживаются p — T-условия устойчивости каолинита, оно приводит к восстановлению упорядоченности в предварительно разупорядоченной структуре.

Сравнительное изучение структурных нарушений каолинита и галлуазита в квазигидростатических условиях ($p_{квг}=11$—17 кбар; $T=18°$ С) показало разное изменение этих минералов в рядах: каолинит → структурно несовершенный каолинит; галлуазит → метагаллуазит (рис. 41, 42). Под влиянием квазигидростатического давления осуществляется непрерывный переход от хорошо упорядоченного каолинита к разупорядоченной по оси b его разновидности с сохранением общего вида дифракционной картины. Структура галлуазита изменяется с необратимым удалением воды и уменьшением d_{001} от 9,5 до 7,4Å; отклонений в степени упорядоченности по сравнению с исходной (неупорядоченной) структурой не обнаруживается. В длительных опытах и при $T=350°$ С каолинит и метагаллуазит переходят в частично упорядоченную смешаннослойную фазу типа пирофиллит — монтмориллонит и в неслоистые образования без полного разрушения. По Al — Si-гелям в тех же условиях синтезируется хорошо упорядоченный каолинит.

Изменения в структуре монтмориллонита при $p_{квг}$ до 17 кбар и $T=18°$ С связаны с неравномерным перераспределением воды и, вероятно, обменных катионов в межпакетном пространстве. Это проявляется в образовании неупорядоченных смешаннослойных структур. Если в атмосферных условиях при нагревании до 100° С, как известно, процесс удаления воды обратим, то при высоком квазигидростатическом давлении судя по сохранению $d_{001}=13{,}2$Å достигается частичное необратимое удаление воды. Степень упорядочения при этом остается прежней (низкой), т. е. в этом отношении монтмориллонит ведет себя аналогично галлуазиту.

Отмечается появление кварца в галлуазите и монтмориллоните после их обработки при $p_{квг}=17$ кбар, $T=18\div400°$ С. Возможно, это связано с примесью коллоидного SiO_2 в исходном образце галлуазита, однако возникновение кварца в монтмориллоните при $T=400°$ С объясняется частичным разрушением межслоевых связей монтмориллонита.

Сопоставляя приведенные выше экспериментальные результаты с природными данными, отметим, что дефектная структура каолинита, возникшая при небольших стрессовых и квазигидростатических давлениях (0,1—1,0 кбар) и $T=18°$ С, аналогична структурам, встречающимся в верхних ярусах земной коры. Отмечаемая при катагенезе диккитизация каолинита в каолинитсодержащих отложениях Карагандинского и Печорского прогибов [Шутов В. Д. и др., 1966], которая связывается с повышенным квазигидростатическим давлением, не согласуется с результатами проведенных экспериментов, хотя в данном случае следует иметь в виду небольшую продолжительность опытов и недостаток воды в системе. В условиях опытов давление $p_{квг}$ от 5 до 17 кбар вызывало более интенсивное разупорядочение пакетов каолинита, но не образование диккита. Результаты изучения диккита

при тех же квазигидростатических давлениях свидетельствуют об его устойчивости.

В природе наряду с процессами разупорядочения кристаллической структуры минералов при их эпигенетических изменениях отмечаются обратные процессы, следствием которых является повышение степени совершенства структуры. Так, дефектные каолиниты в углистых сланцах Рура [Марел Х. В., 1961] вниз по разрезу при повышении температуры до 200° С (определяемой по изменению марок углистого материала) постепенно становятся более совершенными. Такой процесс можно объяснить перекристаллизацией материала, что согласуется с приведенными выше экспериментальными данными.

Таким образом, при низких температурах степень совершенства структур и распределение межпакетного вещества в каолините, галлуазите и монтмориллоните сильно зависят от типа давления, при котором происходило образование или последующее эпигенетическое изменение глинистых минералов. В частности, деструкция каолинита под влиянием стресса может *приводить к исчезновению этого минерала в процессе прогрессивного* регионального эпигенеза еще до достижения верхнего температурного предела его устойчивости. Даже небольшое стрессовое воздействие вызывает заметное снижение эндотермического ДТА-эффекта каолинита, что свидетельствует о понижении его изобарно-изотермического потенциала и, следовательно, указывает на повышенную реакционную способность каолинита при низких температурах и на его меньшую термическую устойчивость.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ МИНЕРАЛОВ ГЛИН ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Кратко резюмируем наиболее общие сведения о трансформационных преобразованиях слоистых силикатов, вытекающие из экспериментального материала. На рис. 43 схематично отражены важнейшие генетические связи, которые устанавливаются между исходными слоистыми и псевдослоистыми структурами минералов группы каолинита, палыгорскита и сепиолита, подвергающихся гидротермальной обработке, а также связи между промежуточными продуктами синтезов и конечными слоистыми и неслоистыми образованиями. Подчеркивается различие продуктов синтезов в зависимости от их принадлежности к ди- или триоктаэдрическим образованиям. Поскольку в структуре палыгорскита сочетается ди- и триоктаэдрическое заселение октаэдрических позиций, этот минерал помещен на центральной горизонтали. Стрелками показаны пути структурных трансформаций, выявленные экспериментами в присутствии различных катионных добавок (K, Na, Ca, Mg) в хлоридных условиях.

Общей чертой трансформационных процессов является переход каолинита, палыгорскита и сепиолита в минералы группы монтмориллонита, в структуре которых Al имеет шестерное или шестерное + четверное координационное окружение. С повышением температуры такие монтмориллониты преобразуются в зависимости от химизма гидротермальной среды в промежуточные метастабильные смешаннослойные фазы слюда-монтмориллонитового и хлорит-монтмориллонитового типов. Структуры смешан-

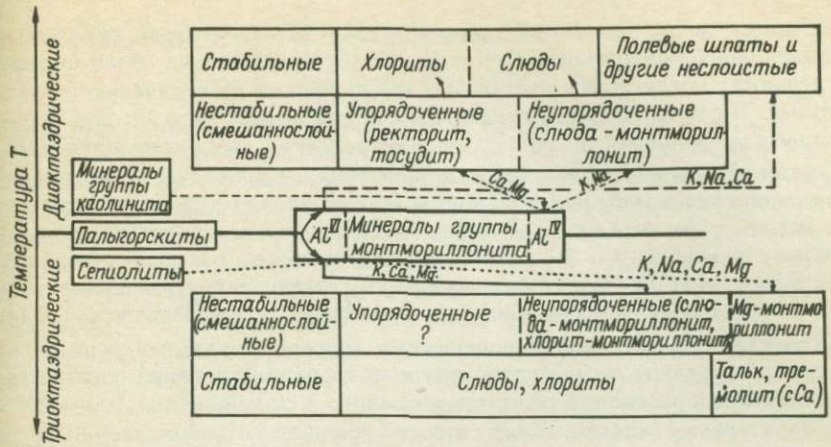


Рис. 43. Трансформационные связи глинистых минералов в хлоридных гидротермальных условиях под давлением.

нослойных фаз, будучи несовершенными, дефектными (особенно в опытах с короткими экспозициями), весьма близки к монтмориллонитовым структурам предыдущего этапа, но в то же время имеют много индивидуальных черт, сближающих их со структурами конечных образований — слюд, хлоритов и пр. С увеличением экспозиций опытов повышается степень окристаллизованности смешаннослойных фаз; при подходящей концентрации катионов в гидротермальных растворах и благоприятной их щелочности в структуре этих фаз постепенно сокращается число межпакетных промежутков монтмориллонитового типа.

Конечные стабильные ди- и триоктаэдрические слоистые фазы, возникающие по промежуточным смешаннослойным образованиям, представляют собой главным образом слюды ряда мусковит — парагонит, тальк, тремолит, хлориты переменного состава с различными соотношениями Al/Mg в пакетах и межпакетных постройках.

Экспериментально выявленная последовательность фазовых преобразований слоистых силикатов хорошо согласуется со стадийностью изменений аналогичных образований в природе [13, 20, 22, 35, 40 и др.]. Это сходство не случайно, оно свидетельствует, что модельные эксперименты отражают главную направленность процессов фазовых и структурных изменений слоистых силикатов в природе.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ МИНЕРАЛОВ ГЛИН И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПЕТРОГЕНЕЗИСА

Приведенные выше данные относились к выделению типов и механизмов реакций минеральных преобразований, протекающих при различных термодинамических параметрах. Однако сведения об абсолютных значениях этих параметров практически оставались за пределами рассмотрения.

Отмечалось лишь, что p — T-характеристики 24—72-часовых опытов (небольшая продолжительность специально подбиралась для изучения механизма реакций) могли быть существенно завышенными по сравнению с равновесными. Ниже рассмотрены возможности расчетных методов для оценки равновесных значений p — T — X-параметров ряда выявленных процессов. Принято, что время протекания реакций в природе практически неограничено, т. е. они успевают пройти до конца. Это позволило применить стандартные методы равновесных термохимических расчетов для определения минимальных значений p — T — X-параметров, необходимых для протекания обратимых реакций. Тем самым достигнуто согласование экспериментальных и природных наблюдений над фазовыми преобразованиями глин.

Прямой путь получения равновесных экспериментальных данных, что облегчило бы такое согласование при моделировании явлений постдиагенетических преобразований глин, протекающих в основном при 100—300° С, затруднителен: учитывая малые скорости реакций, потребовалась бы, вероятно, постановка экспериментов продолжительностью до нескольких лет. В связи с этим особое внимание уделено собственным и известным в литературе результатам наиболее длительных гидротермальных опытов со слоистыми силикатами в указанном температурном интервале и опытам со специально подобранными высокореакционными смесями и затравками, приближающимся к равновесным.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА РЕАКЦИЙ ФАЗОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

При термодинамических расчетах в применении к выявленным экспериментально реакциям обращается внимание на подбор необходимых термохимических констант для исходных материалов и конечных продуктов опытов. В основном используются их табличные значения. Недостающие константы рассчитаны приближенными методами. Так, энтропия вычислена по уравнению

$$S^0_{298K} = A \lg M + B,$$

где M — молярная масса соединения; B и A — постоянные множители, значения которых определяются решением системы двух таких же, как приведенное, уравнений для соединений со сходной структурой и с надежно определенными значениями S^0_{298K}.

Для диоктаэдрических слоистых силикатов использованы значения A и B, определенные В. И. Фонаревым [1967]; для сепиолита и палыгорскита эти коэффициенты вычислены по энтропии и молярной массе тремолита и талька [Карпов И. К. и др., 1968]; для хлоритов и триоктаэдрических монтмориллонитов — по аналогичным данным для талька [Карпов И. К. и др., 1968] и хлоритов [Говоров И. Н., 1977].

Решением системы двух уравнений типа

$$S^0_{298K} = aV^n,$$

где V — молярный объем; a, n — постоянные множители, определялись молярные объемы некоторых минералов.

Коэффициенты a, b, c уравнения теплоемкости

$$C_p = a + bT - cT^{-2}$$

находились методом Н. А. Ландия [1962] для сложных кислородных соединений, содержащих гидроксильные группы. Обычно такие коэффициенты получаются несколько заниженными, однако расчеты равновесий без введения этих коэффициентов вообще не реальны. Изобарно-изотермический потенциал Z^0_{298K} был вычислен решением систем уравнений с использованием табл. VII руководства «Основы теории процессов магматизма и метаморфизма» [Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В., 1961] для получения приращений ΔZ^T на необходимый интервал температур.

Поскольку многие реакции включают минералы сложного состава, вычисление констант для которых затруднительно, проводилось упрощение химического состава фаз с использованием литературных сведений о конечных членах серий твердых растворов. Качественными сопоставлениями с природными данными или с результатами экспериментальных работ оценивалось, насколько такие упрощения искажают параметры реальных фазовых соотношений. При расчете моновариантных кривых дегидратации монтмориллонитов, где не использовались потенциалы Z^0_{298K} фаз, но приближенными методами вычислялись энтропия и теплоемкость, т. е. когда необходимо было в первую очередь знать число атомов в стандартной формуле минерала, допускалось, что монтмориллонит представлен своей H^+-формой и не содержит других обменных катионов. Предполагалось, что состав монтмориллонитов отвечает их наиболее распространенным и устойчивым разновидностям [Эмс Л. Л., Сэнд Л. Б., 1958], а молярный объем соответствует сжатым формам. Последнее допущение на первый взгляд представляется сильным упрощением, однако общеизвестное свойство монтмориллонитов изменять параметр $c \sin \beta$ даже при небольших колебаниях влажности воздуха показывает, что вклад таких вариаций молярного объема в энергетику структуры (в частности, энтропию) невелик.

Достаточно оправданными представляются упрощения и при вычислении молярных объемов слоисто-ленточных силикатов, содержащих молекулы воды типа цеолитной. Принималось, что вклад воды в такой форме в энергетический баланс силикатов, элементарная ячейка которых состоит из большого числа атомов, значительно более тяжелых, чем водород и связанный с ним кислород, тоже мал. Однако в этом случае учитывались данные о плотности минералов.

Практика использования табличных констант минералов показала, что удовлетворительные результаты достигаются лишь при многократной их выверке (особенно Z^0_{298K}) и взаимной увязке, когда оценочными или точными вычислениями табличные значения апробируются в пересчетах надежных экспериментальных равновесных данных. Хорошо увязанные между собой константы различных минералов содержатся в ряде специальных публикаций [12, 10 и др.]. Термохимические константы, необходимые для последующих расчетов, приводятся в табл. 10.

Решались уравнения двух типов:

$$A = B + H_2O \text{ и } C + H_2O = D + i^+ + OH^-,$$

где A, B, C, D — твердые фазы; i^+ — ионы в водных растворах; уравнения

ТАБЛИЦА 10

Термохимические константы минералов и ионов

Соединение	$-Z^0_{298K}$ и $-\Delta Z^T$, кал/моль. Температура, °С (К)				V, см³/моль	S^0_{298K}, э. е.	$C_p = a + bT - cT^{-2}$			Литературный источник
	25 (298)	100 (373)	200 (473)	300 (573)			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Кварц SiO_2	204 644	203 652	202 220	200 493	22,0	10,0	11,22	8,2	2,7	Карпов И. К. и др., 1968; Николаев В. А. и др., 1961
Каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$	901 400	897 226	890 153	881 581	99,0	48,53	57,47	35,30	7,87	[12]
Na-бейделлит $Na_{0,33}Al_2[Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}](OH)_2$	1 282 900	1 277 406	1 268 389	1 257 769	133,7	64,9	67,00	18,71	1,28	Иванов И. П. и др., 1970; Катрис Н. Д., 1970; Карпов И. К., 1971
Парагонит $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	1 327 400	1 321 682	1 312 066	1 300 453	134,0	67,0	90,57	26,82	20,36	То же
Альбит $NaAlSi_3O_8$	884 580	880 365	873 445	865 219	101,0	50,2	61,70	13,90	15,01	[12]
Пирофиллит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$	1 260 000	1 254 595	1 245 563	1 235 896	130,3	63,3	75,63	24,87	8,56	Фонарев В. И., 1967
Корунд Al_2O_3	376 770	—	—	—	25,5	12,18	22,08	8,97	5,23	Карпов И. К. и др., 1968
Диаспор $HAlO_2$	—	—	—	—	17,8	8,43	10,43	7,6	—	[12]
Андалузит Al_2SiO_5	—	—	—	—	51,6	22,28	41,22	6,24	12,12	[12]
Сепиолит $Mg_8[Si_{12}O_{30}](OH)_4$	—	—	—	—	437	168	193,2	45,17	7,65	Крист С. Л. и др., 1973
Палыгорскит $Mg_2Al_2[Si_8O_{20}](OH)_2$	—	—	—	—	266	144,5	116,18	59,97	7,92	Наши данные *
Монтмориллонит $H_{0,5}Al_{1,5}Mg_{0,5}[Si_4O_{10}](OH)_2$	—	—	—	—	132	64,16	51,6	27,91	9,54	То же
Хлорит $Mg_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$	—	—	—	—	171,4	96,0	119,7	25,26	9,55	»
H_2O *газ*	54 635	—	—	—	18,1	45,11	7,17	2,56	0,08	Николаев В. А. и др., 1961; Наумов Г. Б. и др., 1971
H_2O жидкость	56 687	53 834	50 198	46 690	18,1	—	—	—	—	То же
$(OH)^-$	37 594	32 920	25 580	16 820	—4,1	—	—	—	—	Наумов Г. Б. и др., 1971
Na^+	62 670	64 040	65 880	67 110	—1,2	—	—	—	—	То же

* Константы вычислены приближенными методами.

реакций приводятся к форме, когда стехиометрический коэффициент перед H_2O равен единице, что упрощает расчеты.

Эти уравнения описывают реакции дегидратации, причем второе — с участием вполне подвижных компонентов — ионов, активность которых наряду с температурой и давлением выступает в качестве независимых факторов равновесия [14]. Прибавление одинакового числа H^+ к правой и левой частям уравнения второго типа позволяет рассматривать процесс в зависимости от задаваемых извне вариаций активности катиона i^+ в растворе и от $pH = -\lg a_{H^+}$.

Правило фаз для реакций первого типа имеет вид

$$n = K_{ин} + (T + p_{H_2O}) - \varphi, \text{ т. е. } n = K_{ин} + 2 - \varphi;$$

для второго типа (при наличии одного вполне подвижного катиона)

$$n = K_{ин} + (T + p_{H_2O} + a_i) - \varphi, \text{ т. е. } n = K_{ин} + 3 - \varphi,$$

где n — число независимо изменяющихся степеней свободы; $K_{ин}$ — число инертных компонентов; φ — число фаз.

Исследование экспериментально выявленных реакций с помощью правила фаз было полезным для обнаружения равновесного числа фаз в нонвариантных точках и вывода моновариантных кривых, т. е. для увязки набора данных, имеющих отношение к топологии рассчитываемых мультисистем. После определения числа фаз, связанных в уравнениях реакций, стехиометрические коэффициенты перед реагентами находились с помощью метода детерминант.

Схема расчетов реакций первого типа предусматривала использование экспериментально полученных значений равновесных давления и температуры хотя бы для одной точки моновариантной кривой, так что отпадала необходимость подстановки в термохимические уравнения потенциалов Z^0_{298K} фаз (вносящих наибольшие ошибки, обычно 1—2 ккал). Сначала *вычислялось значение* $\Delta Z^{T_1}_{реакт}$ *в этой точке:*

$$\Delta Z^{T_1}_{реакт} = -\frac{(\sum V_{тв.к} - \sum V_{тв.н})p_1}{41{,}293} - \int_1^{p_1} V_{H_2O}\,dp,$$

где $V_{тв.к}$ и $V_{тв.н}$ — молярные объемы конечных и начальных твердых фаз реакции; $\int V_{H_2O}dp$ — член уравнения, определяемый по таблицам [Писториус С. В., Шарп В. Е., 1960].

Далее для T_2 небольшим «переступанием» по температуре (примерно на 10—20° С) определялось приращение полученной величины

$\Delta Z^{T_1}_{\text{реакт}}$, обусловленное энтропийным членом и коэффициентами a, b, c уравнения теплоемкости:

$$\Delta Z^{T_2}_{\text{реакт}} = \Delta Z^{T_1}_{\text{реакт}} + \Delta S^0_{298\text{K}}\,(T_1 - T_2) + \Delta a\,(Az_{T_1} - Az_{T_2}) + \Delta b\,(Bz_{T_1} - Bz_{T_2}) - \\ - \Delta C\,(Cz_{T_1} - Cz_{T_2});$$

где величины Az_{T_1}, Az_{T_2}, Bz_{T_1}, ... определяются по табл. VII руководства [Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В., 1961].

Наконец по уравнению

$$\Delta Z^{T_2}_{\text{реакт}} + \frac{(\sum V_{\text{тв.к}} - \sum V_{\text{тв.н}})\,p_2}{41{,}293} + 4{,}575T \lg p_2 = 0$$

находили давление p_2 в точке моновариантной кривой, для которой температура равна T_2.

Так последовательными операциями по указанной схеме выявлялись все необходимые для вычерчивания моновариантной кривой значения сопряженных равновесных температур и давлений.

Схема расчетов реакций второго типа: сначала при заданном давлении (например $p_{H_2O} = 1$ кбар) для всех фаз реакций по табл. 10 вычислялась величина $\sum Z^{T_1}_{\text{к}} - \sum Z^{T_1}_{\text{н}}$, затем

$$\frac{(\sum V_{(\text{тв. и})\,\text{к}} - \sum V_{(\text{тв. и})\,\text{н}})\,p_1}{41{,}293} \quad \text{и} \quad \int_1^{p_1} V_{H_2O}\,dp.$$

Суммированием их определялось значение $Z^{T_1, p_1}_{\text{реакт}}$ для данных T_1 и p_1. В условиях равновесия для реакций второго типа

$$-Z^{T_1, p_1}_{\text{реакт}} + RT \ln a_i + RT \ln a_{(OH)^-} - RT \ln a_{H_2O} = 0.$$

Поскольку

$$\ln a_{(OH)^-} = \ln K_w - \ln a_{H^+} + \ln a_{H_2O},$$

так как константа диссоциации воды $K_w = (a_{H^+} a_{(OH)^-})/a_{H_2O}$, то конечное выражение для расчетов имеет вид

$$-Z^{T_1, p_1}_{\text{реакт}} = 1{,}98T2{,}3 \lg (a_{i^+}/a_{H^+}) + 1{,}98T2{,}3 \lg K_w.$$

Значения $\lg K_w$ для разных p_{H_2O} и T определялись по графику (рис. 44), построенному по данным В. Хольцапфеля и Е. Франка [1966].

Переход от a_{i^+} к $[i^+]$ требует сведений о коэффициентах активности γ ионов в водных растворах при повышенных значениях T и p_{H_2O}, но таких данных в литературе пока мало. Однако известно, что для разбавленных растворов они приближаются к единице, а для 1М и 2М растворов KCl при $p_{H_2O} = 1$ кбар и повышенных температурах отношения $\gamma_{K^+}/\gamma_{H^+}$ не превышают 0,57 и 0,75 соответственно [12]. Из приведенных выше уравнений видно, что расчеты по данной схеме требуют сведений о значениях $\Delta V_и$ в водных растворах и об изменениях их с возрастанием давления и температуры. Такие данные (за редкими исключениями) в литературе также отсутствуют. Однако практика расчетов показывает, что вклад отклонений $\Delta V_и$ в величину $Z^{T, p}$ значительно меньше, чем возможные погрешности данных о потенциале фаз, поэтому такие отклонения не учитывались.

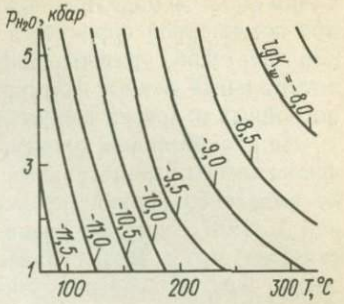


Рис. 44. Зависимость логарифма константы диссоциации воды от p_{H_2O} — T-параметров

$$K_{wH_2O} = a_{H^+} a_{(OH)^-} / a_{H_2O};$$

$$\lg K_{wH_2O} = -1{,}0 - 3870/T + 10 \lg d_0 - [7500/(T+600)] d_0 \lg d_0,$$

где d_0 — плотность воды (г/см^3) при данных p_{H_2O} — T-параметрах (T, К) [Франк Е. У. и др., 1959].

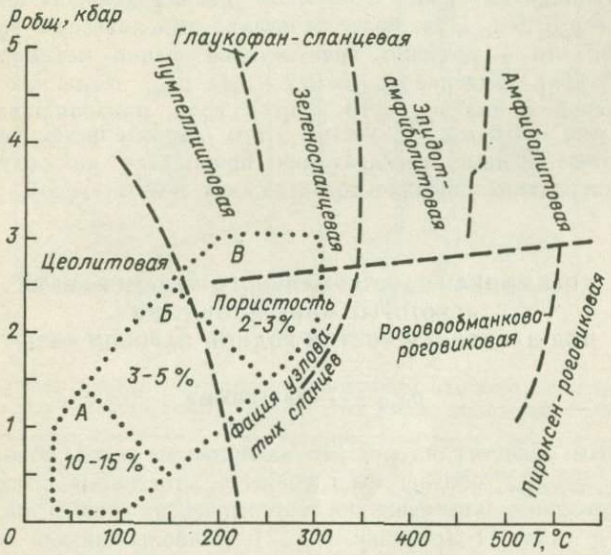


Рис. 45. Сопоставление p — T-условий фаций регионального, контактового метаморфизма и параметров ката- и метагенеза.

Катагенез: *А* — начальный, *Б* — поздний; *В* — метагенез [20]; границы фаций метаморфизма даны по А. Хитанен [1967].

Для оценки интервалов p — T-условий, в пределах которых важно было получить расчетные данные, приводятся обобщенные сведения о параметрах низкотемпературного метаморфизма по А. Хитанен [1967] (рис. 45), хотя они и носят схематический характер в отличие от детальных разработок по фациям высокого метаморфизма [21, 24, 28; Ревердатто В. В., 1970; Глебовицкий В. А., 1973]. Условные границы ката- и метагенеза показаны по Н. В. Логвиненко [20]. Как видно из этого рисунка, границы фаций регионального метаморфизма и зон постдиагенетических изменений пород имеют большие области перекрытия. Значительная часть выполненных опытов приходится на среднюю и верхнюю долю интервала катагенеза. Эксперименты проводились в таких условиях, когда практически каждая частица исследуемого глинистого материала окружалась чистой или минерализованной паровой фазой (в зависимости от задачи опыта).

Таким образом моделировались природные условия фазовых преобразований при повышенной пористости пород, пребывающих в статических условиях под нагрузкой, уравновешенной давлением порового флюида. Создавался оптимальный режим формирования богатых водой, набухающих, смешаннослойных и других слоистых силикатов.

На рис. 45 линии, оконтуривающие поля фаций регионального метаморфизма, имеют отрицательный наклон к оси $p_{общ}$. Это связано с тем, что в основу выделения границ положены данные о реакциях дегидратации [Хитанен А., 1967], которые специально пересчитаны, чтобы отразить то обстоятельство, что с возрастанием глубинности и с увеличением $p_{общ}=p_{H_2O}+p_{CO_2}+p_{др.газ}$ доля p_{H_2O} уменьшается и вследствие этого разрушение гидроксилсодержащих минералов происходит при все меньших температурах. Соотношение $p_{общ}>p_{H_2O}$ все более отчетливо выполняется с возрастанием глубины, так что в условиях гранулитовой фации метаморфизма при $p_{общ}=5\div15$ кбар давление $p_{H_2O}=(0{,}2\div0{,}4)\ p_{общ}$, тогда как в условиях зеленосланцевой фации $p_{общ}<10$ кбар и доля, приходящаяся на p_{H_2O}, составляет уже $\sim0{,}6\ p_{общ}$. С учетом этого обстоятельства рассчитанные моновариантные кривые дегидратации приводятся для случая, когда $p_{общ}\approx p_{H_2O}$ (вероятные условия в областях ката- и метагенеза).

СПЕЦИФИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ ГЛИН ПОД ДАВЛЕНИЕМ ЧИСТОЙ ВОДНОЙ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

p_{H_2O} — T- диаграмма

По данным расчетов на рис. 46 изображена сетка моновариантных кривых ($p_{общ}=p_{H_2O}$), обозначены глубины h, отнесенные к определенным значениям давления, даны изолинии геотермических градиентов. Как видно из рис. 46 и табл. 11 (реакции 1 и 2), наиболее низкие температуры (180—220° С) отмечаются для реакций разложения палыгорскита и сепиолита, протекающих с образованием монтмориллонитов и кварца. В основу расчета реакций положены экспериментальные данные Ф. Мамптона и Р. Роя [1958], которые в опытах продолжительностью 21 сут, показали, что названные слоисто-ленточные силикаты неустойчивы уже при 200° С и $p_{H_2O}=1{,}4$ кбар. Тип реакций, выявленный этими авторами, тот же, что наблюдался и в наших более коротких опытах. Рассчитанные кривые расположены близко друг к другу и подчеркивают примерно одинаковую устойчивость структурно сходных сепиолита и палыгорскита.

Mg-монтмориллонит, образующийся при разложении сепиолита, также слабоустойчив и, согласно Л. Эмсу и Л. Сэнду [1958], преобразуется в тальк при 240° С и $p_{H_2O}=1$ кбар. Построенная с учетом этого моновариантная кривая пересекает кривую разложения сепиолита в точке *а*. В условиях равновесия здесь могут быть устойчивыми сразу четыре минерала: сепиолит, Mg-монтмориллонит, тальк и кварц. Исходящие из точки *а* моновариантные кривые, отвечающие реакциям 4 и 5, могут наблюдаться лишь при низких давлениях. Фазовые ассоциации в точке *а* и эти две моновариантные кривые

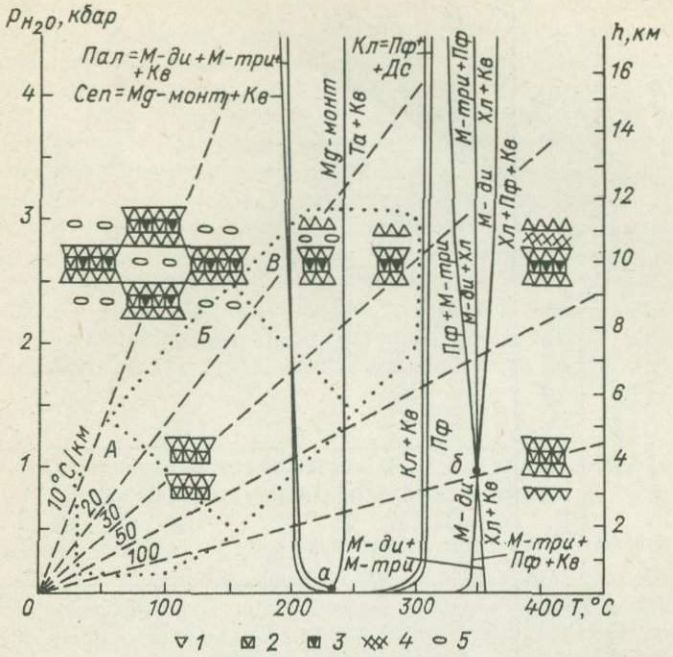


Рис. 46. Диаграмма p_{H_2O} — T-параметров, отражающая верхние температурные пределы устойчивости некоторых слоистых и псевдослоистых силикатов.

Фазы: *Пал* — палыгорскит, *Сеп* — сепиолит, *М* — монтмориллониты (*М-ди* — диоктаэдрический, *М-три* — триоктаэдрический), *Mg-Монт* — магниевый монтмориллонит (-тальк ★), *Кв* — кварц, *Та* — тальк, *Кл* — каолинит, *Пф* — пирофиллит, *Дс* — диаспор, *Хл* — хлорит; *а, б* — нонвариантные точки; катагенез: *А* — начальный, *Б* — поздний; *В* — метагенез [20]; фрагменты структур: *1* — тетраэдры, *2* — диоктаэдры, *3* — триоктаэдры, *4* — бруситовый слой, *5* — молекулы воды и обменные катионы.

низкого давления являются экзотическими для природных условий. Они могут быть встречены лишь в малоглубинных зонах областей с весьма высоким геотермическим градиентом, например в пределах термальных вулканических полей. В природе эти ассоциации чаще следует ожидать как метастабильные. Кривая разложения Mg-монтмориллонита указывает, вероятно, на самые низкие из возможных температур преобразования триоктаэдрических монтмориллонитов. Как показано экспериментально [Эмс Л. Л., Сэнд Л. Б., 1958] и подтверждено для природных образований, температура разложения Na-сапонита с выделением альбита и талька в условиях избытка воды сильно зависит от состава и изоморфных замещений в структуре монтмориллонита и может достигать 750° С.

Вторая нонвариантная точка (*б*) на рис. 46 отвечает равновесию ди- и триоктаэдрического монтмориллонитов, хлорита, пирофиллита и кварца. Она намечается при 350° С и $p_{H_2O} \approx 1$ кбар и получена на основании данных, согласующихся с результатами Ф. Мамптона и Р. Роя [1958] о взаимном пересечении двух моновариантных кривых разложения диоктаэдрического монтмориллонита (реакции 6, 7). По В. Шрейеру и Х. Йодеру [1963], реакция типа 6 имеет место при $p_{H_2O} = 2$ кбар и $T \approx 420°$ С. Однако данные

ТАБЛИЦА 11

Некоторые реакции разложения слоистых и псевдослоистых силикатов (по экспериментальным и расчетным данным)

Номер реакции	Реакция	Моновариантная точка (см. рис. 46)	Входные условия для расчета равновесий		Литературный источник
			T, °C	p_{H_2O}, кбар	
1	$0{,}86Пал + H_2O = 1{,}12M\text{-}ди + 0{,}4M\text{-}три + 0{,}84Кв$	—	200	1,4	Мамптон Ф., Рой А., 1958
2	$2{,}9Сеп + 3H_2O = 8Mg\text{-}монт + 2{,}8Кв$	а	200	1,4	То же
3	$3Mg\text{-}монт = 2{,}9Та + 0{,}4Кв + 0{,}4H_2O$		245	1,0	Эмс Л. Л., Сэнд Л. Б., 1958
4	$3Сеп + 2H_2O = 8Та + 4Кв$		—	—	Наши данные
5	$0{,}4Сеп + 2{,}8Та + 0{,}8H_2O = 4Mg\text{-}монт$		—	—	То же
6	$10M\text{-}ди = Хл + 6{,}5Пф + 11Кв + 2H_2O$	б	355	2,0	»
			350	1,4	Мамптон Ф., Рой Р., 1958
7	$5{,}8M\text{-}ди = M\text{-}три + 4{,}3Пф + 2{,}1Кв + 1{,}8H_2O$		350	1,0	Наши данные
8	$11M\text{-}три + 33{,}65Пф + 15{,}6H_2O = 42{,}8M\text{-}ди + 2{,}1Хл$		—	—	То же
9	$10M\text{-}три + 5{,}3Пф + 6{,}4H_2O = 5{,}8Хл + 42{,}8Кв$		—	—	»
10	$5{,}3M\text{-}ди + 6{,}5M\text{-}три + 3{,}1H_2O = 4{,}3Хл + 33{,}65Кв$		—	—	»

этих авторов, по их же мнению, не слишком надежны, так как получены в виде побочного результата при изучении устойчивости кордиерита на слабореакционном в химическом отношении материале. Каковы бы ни были вариации координат точки *б* (вероятные колебания $p_{H_2O} = \pm 0{,}25$ кбар, $T = \pm 30°$ С) и положения исходящих из нее моновариантных кривых, имеющих весьма крутые наклоны, значение $T \approx 350°$ С служит петрологическим репером, отделяющим монтмориллониты от хлоритов, существующих в гидротермальных условиях под гидростатическим давлением.

Среди других низкотемпературных равновесных моновариантных кривых разложения минералов следует отметить относящиеся к фазовому преобразованию каолинита и каолинита + кварца в пирофиллит + диаспор и пирофиллит соответственно [10]. Обе они имеют крутой положительный наклон и приходятся на крайний высокотемпературный обрез поля *B*, отвечающий условиям позднего метагенеза по [20] (значение этого факта обсуждается ниже).

Ограниченные возможности $p_{H_2O} - T$-диаграммы при интерпретации природных процессов

Сопоставление данных об условиях преобразования природных осадочных пород с экспериментальными и расчетными сведениями о $p_{H_2O} - T$-границах фазовых превращений минералов глин выявляет ряд проблем, требующих специального обсуждения. Согласно приведенным выше результатам (см. рис. 46) каолинит, например, может существовать во всем интервале $p - T$-условий ката- и метагенеза, тогда как согласно природным наблюдениям (см. табл. 1) этот минерал, как правило, не сохраняется даже среди минеральных ассоциаций зон позднего катагенеза. Это же относится и к слоисто-ленточным силикатам. Далее, согласно равновесным $p_{H_2O} - T$-соотношениям едва ли можно встретить хлорит $\rightleftharpoons$ монтмориллонитовые преобразования даже в условиях глубинного метагенеза, тогда как в природе они идут обычно значительно раньше, т. е. при $p - T$-параметрах позднего катагенеза.

Наконец, в природных областях распространения осадочных отложений всю показанную на рис. 46 последовательность изменений структур от слоисто-ленточных к трех- и далее к четырехэтажным можно наблюдать в большинстве разрезов мощностью уже 3—5 км в областях с геотермическим градиентом около 15° С/км, тогда как по расчетным данным такая последовательность предсказывается для осадочных толщ мощностью не менее 13—15 км при геотермическом градиенте 30° С/км, т. е. разрезов отложений межгорных и предгорных прогибов и парагеосинклиналей. Поскольку нет оснований сомневаться в правильности равновесных данных, естественно предполагать, что на формирование природных минеральных ассоциаций кроме весьма влиятельного температурного фактора оказывают действие также и другие факторы, в итоге не менее эффективные, чем температурный. Кратко остановимся на их рассмотрении в свете уже полученных результатов.

Ранее отмечалось важное преимущество равновесных соотношений по сравнению с эмпирическими чисто качественными наблюдениями, а именно,

независимость этих соотношений от фактора времени. Так как рис. 46 отражает именно равновесные или близкие к ним фазовые взаимоотношения, следовательно, все кривые здесь закреплены в p_{H_2O} — T-координатах и их положение не зависит от фактора времени. К примеру, постановка опыта продолжительностью даже несколько лет не могла бы сдвинуть кривую разложения каолинита влево — в область низких температур к полю p — T-параметров катагенеза. В противном случае пришлось бы считать, что *в определении термохимических констант каолинита, пирофиллита и кварца* допущены грубые ошибки, но для такого предположения нет серьезных оснований. Таким образом, «неувязки», вытекающие из сопоставления данных рис. 46 и природных наблюдений, не вызываются недоучетом действия фактора времени.

Трудно предположить также, что «несоответствия» равновесия p_{H_2O} — T-модели природным наблюдениям могут быть связаны с недоучетом в расчетах фактора давления. Действительно, формальными приемами, предполагая, что $p_{H_2O} \ll p_{общ} = p_{H_2O} + p_{CO_2} + p_{др.\ газ}$, можно было бы так пересчитать p_{H_2O} — T-координаты моновариантных кривых [10, 12 и др.], что на рис. 46 это сильно уменьшило бы дивариантные поля устойчивости гидроксилсодержащих фаз — каолинита, монтмориллонитов и пр. Однако полученные таким пересчетом новые значения температурных пределов устойчивости этих фаз (50—100° С), сопоставимые с температурами в природных зонах катагенеза, относились бы тогда к таким высоким давлениям (8—10 кбар), существование которых нереально для этих зон. Следовательно, и на этом пути невозможно добиться удовлетворительного согласования равновесной p_{H_2O} — T-модели и природных наблюдений.

Все это приводит к заключению о принципиальной ограниченности p_{H_2O} — T-диаграммы при интерпретации природных постдиагенетических процессов. Забегая вперед, отметим, что только при рассмотрении фазовых преобразований глин в присутствии минерализованных гидротермальных сред можно получить согласованные картины модельных экспериментов и природных наблюдений. В качественной форме этот вывод намечался и ранее (см. рис. 43), поэтому естественно стремление к получению количественных данных.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА ГЛИН В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СРЕД

T — lg (a_{Na^+}/a_{H^+})-диаграмма

Соотношение устойчивости некоторых распространенных в природе слоистых силикатов в гидротермальных условиях под давлением рассмотрим на примере системы NaCl — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O в зависимости от вариаций активностей Na^+ и H^+. Фазовые взаимоотношения каолинита, пирофиллита, парагонита и альбита в этой системе отчасти обсуждались в экспериментальном исследовании Дж. Хемли и В. Джонса [1964], которые отметили зависимость равновесного появления и исчезновения фаз от вариаций p_{H_2O}, T, a_{Na^+}, a_{H^+} и показали, что равновесия индифферентны к активности a_{Cl}. С учетом этих данных, ограниченных относительно высокими температу-

рами и $p_{H_2O}=1$ кбар, построены частные $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})-T$-диаграммы (рис. 47) и обобщенная $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})-T-p_{H_2O}$-блок-диаграмма (рис. 48). На всех проекциях особое внимание уделено низкотемпературным фазовым соотношениям силикатов для не слишком высоких концентраций Na-иона (меньших, чем необходимы для появления нефелина, содалита и др.) и близких к нейтральным гидротермальных сред, что чаще всего встречается в природе. Все фазовые ассоциации на рис. 47 увязаны с помощью правила фаз; *сеть моновариантных кривых разрежена, чтобы облегчить чтение* диаграмм.

Как видно из рис. 47, каолинит в такой системе устойчив только в среде самых разбавленных Na-содержащих растворов. Верхний температурный предел его устойчивости в присутствии кварца может достигать 320° С при $p_{H_2O}=1$ кбар (в этой части данные рис. 47 и 48 полностью согласуются *). Однако даже небольшое повышение отношения a_{Na^+}/a_{H^+} в паровой фазе приводит к снижению температурной устойчивости каолинита:

$$0{,}67Бд+H_2O=0{,}78Кл+0{,}89Кв+0{,}22Na^++0{,}22(OH)^-,$$

и к переходу его в бейделлит.

При повышенных температурах, когда 1:1-структура каолинита неустойчива и *сменяется трехэтажной 2:1-структурой пирофиллита, последняя также* может разрушаться задолго до достижения верхнего температурного предела ее устойчивости 370° С (известного в чистой системе $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$), если появляется Na^+ во флюидной фазе. На смену пирофиллиту возникает Na-бейделлит:

$$3{,}03Бд+3Кв+H_2O=3{,}53Пф+Na^++(OH)^-.$$

С повышением температуры поле устойчивости бейделлита сужается и выклинивается при 400° С и $p_{H_2O}=1$ кбар в нонвариантной точке, где сосуществуют четыре фазы: Na-бейделлит, пирофиллит, парагонит и кварц. Таким образом, на смену Na-бейделлиту здесь при повышении температуры появляются парагонит и кварц **.

Другая важная нонвариантная точка выявляется расчетами при $T\approx280°$ С и $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})\approx3{,}5$. Здесь устойчивы Na-бейделлит + парагонит + альбит + кварц. Сближенные моновариантные кривые, отвечающие реакциям

$$1{,}74П+3Кв+H_2O=2{,}24Бд+Na^++(OH)^-;$$
$$1{,}165Аб+H_2O=0{,}5Бд+1{,}66Кв+Na^++(OH)^-,$$

ограничивают поле устойчивости Na-бейделлита со стороны повышенных значений $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$.

Аналогичные расчеты, проведенные для давления $p_{H_2O}=2$ кбар, не выявили принципиальных отличий в фазовых соотношениях, установленных для $p_{H_2O}=1$ кбар. Однако обнаружилась важная для понимания природных

---

* При построении рис. 47 предпочтение отдано наиболее низкому из приводимых в литературе значений температурного предела устойчивости каолинита [10].

* В неравновесных условиях, существующих в природе при гидротермальном метаморфизме глин, поле бейделлита может сократиться вследствие появления переходных к парагониту метастабильных слюда-монтмориллонитовых смешаннослойных фаз.

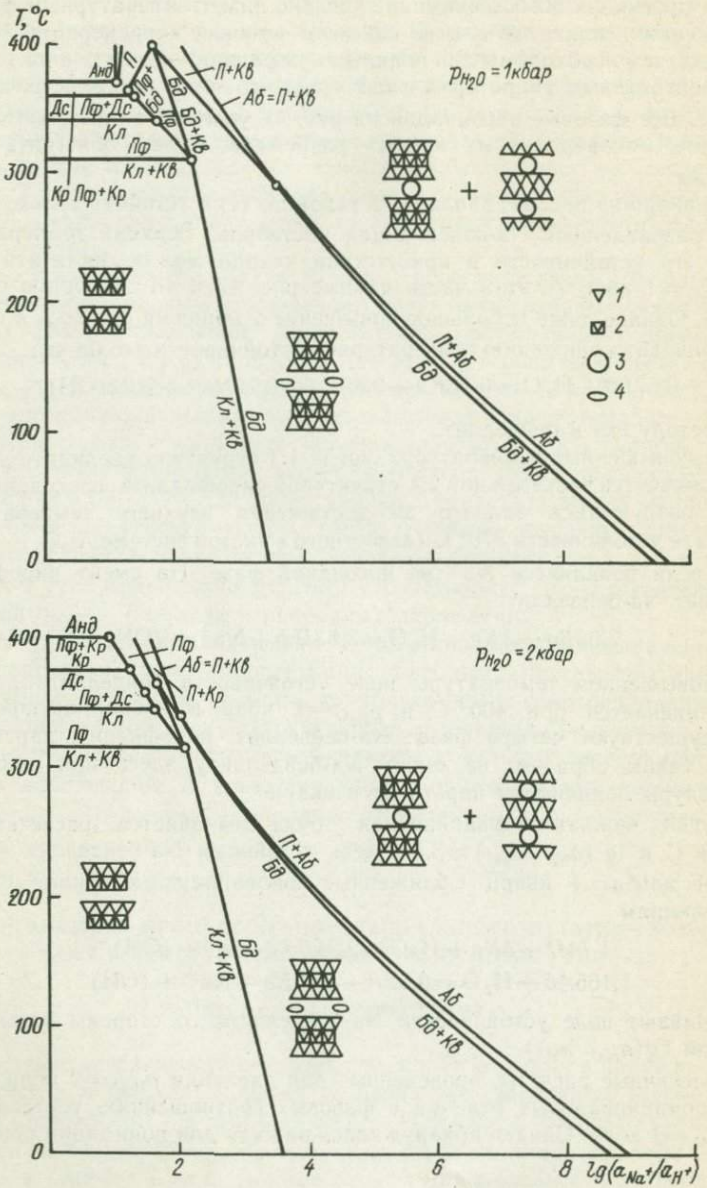


Рис. 47. Устойчивость некоторых минералов в системе Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O под давлением.

Фрагменты структур: *1* — тетраэдры, *2* — октаэдры, *3* — Na, *4* — обменный Na и молекулы воды; обозначения фаз см. на рис. 3.

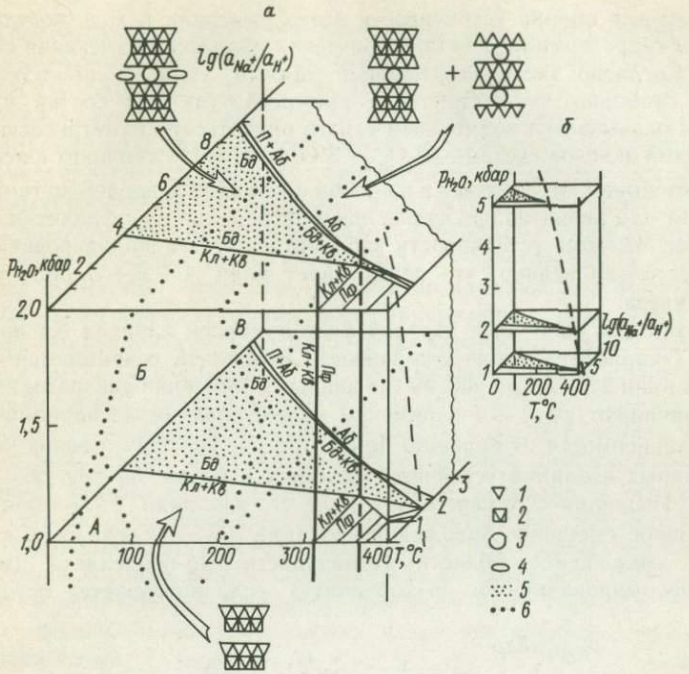


Рис. 48. Блок-диаграмма $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+}) - p_{H_2O} - T$-параметров, иллюстрирующая устойчивость некоторых минералов в системе $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.

а — общий вид; *б* — фрагмент, демонстрирующий сокращение поля устойчивости бейделлита с увеличением давления.

Катагенез: *А* — начальный, *Б* — поздний; *В* — метагенез.

Фрагменты структур: *1* — тетраэдры, *2* — октаэдры, *3* — межпакетный Na, *4* — обменный Na и молекулы воды; *5* — поле устойчивости бейделлита, *6* — границы полей ката- и метагенеза [20]; обозначения фаз см. на рис. 3.

процессов тенденция сокращения размеров $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+}) - T$-поля устойчивости Na-бейделлита, что ранее не было очевидным из полуколичественных экспериментальных данных. Еще более наглядно эту тенденцию можно проследить на рис. 48, где частные $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+}) - T$-сечения сведены в блок-диаграмму. Данные о повышении температурных пределов устойчивости гидроксилсодержащих минералов с ростом давления водяного пара сочетаются здесь с данными о снижении этих пределов, когда в паровой фазе появляется минерализующая добавка NaCl или изменяется показатель pH среды. Последнее очевидно из выражения

$$\lg(a_{Na^+}/a_{H^+}) = \lg a_{Na^+} - \lg a_{H^+} = \lg a_{Na^+} + pH.$$

Возможности диаграмм типа $p_{H_2O} - T - \lg(a_{i^+}/a_{H^+})$ для интерпретации природных процессов постдиагенетических и гидротермально-метаморфических преобразований осадков

На примере сопоставления $p_{H_2O} - T$- и $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+}) - p_{H_2O} - T$-диаграмм для каолинита (см. рис. 46 и 48) рассмотрим возможности таких

диаграмм для оценки устойчивости этого минерала в ходе постдиагенетических и гидротермально-метаморфических процессов изменения осадочных пород. Согласно экспериментальным данным, если каолинитсодержащие осадки свободны от посторонних примесей, так что состав природной системы оказывается возможным строго описать стехиометрическими соотношениями окислов системы Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O, то каолинит в ассоциации с кварцем может сохраняться в широком интервале давлений до температуры 320—330° С и сменится при дальнейшем нагревании пирофиллитом. Как видно из рис. 46, поле устойчивости каолинита в этих идеализированных условиях настолько велико, что перекрывает поля $А+Б+В$ областей ката- и метагенеза.

Однако при наличии в паровой фазе примесей хлорида Na при тех же p_{H_2O} — T-параметрах поле устойчивости каолинита сокращается. Штриховые изолинии 2,3—2,7 на рис. 49 (по данным обобщения диаграмм на рис. 47) разграничивают p_{H_2O} — T-параметры существования ассоциаций $Кл+Кв$ и $Бд$ в зависимости от вариаций $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$. По одну сторону каждой из приведенных изолиний устойчивы каолинит и кварц, по другую — Na-бейделлит. Изолиния 2,3 пересекает поле $В$, изолиния 2,7 — поля $В$ и $Б$. Аналогичное смещение положений изолиний 3,5—7,0 отражает последовательное сокращение области устойчивости Na-бейделлита (например, ранее сформировавшегося по каолиниту), если повышается $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$.

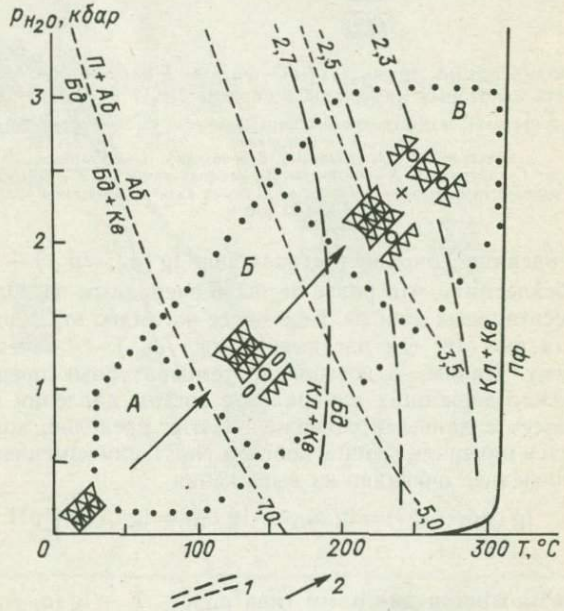


Рис. 49. Сокращение поля устойчивости каолинита в координатах p_{H_2O} — T при введении в гидротермальную систему Na^+.

Катагенез: $А$ — начальный, $Б$ — поздний; $В$ — метагенез [20].
1 — $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$; *2* — направление изменения структурного мотива фаз с возрастанием p_{H_2O} — T — $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$-параметров; обозначения фаз см. на рис. 3, фрагментов структур — на рис. 47.

При этом появление либо альбита + парагонита, либо только альбита вместо Na-бейделлита определяется тем, сосуществовал ли Na-бейделлит в осадках с кварцем или порода была мономинеральной (или вообще состояла из Al-монтмориллонита с обменным Na в межпакетных позициях). Для линий того и другого вида отмечается крутой наклон к удлинению общего контура полей *А*, *Б*, *В*, так что определенные показатели $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$ могут служить своеобразными реперами, разделяющими эти поля.

Таким образом, хотя общая направленность описываемых минеральных преобразований и смены структур от двух- к трехэтажным и каркасным выявляется совершенно отчетливо, расчеты показывают, что не существует какой-либо фиксированной линии, разграничивающей поля устойчивости каолинита, Na-бейделлита или альбита и парагонита, если неизвестны показатели pH и концентрации Na^+ в межгранулярной паровой фазе. Установлено также, что и диаграммы типа $p_{H_2O} - T$ и $\lg(a_{i^+}/a_{H^+}) - p_{H_2O}-T$ справедливы, но каждая должна использоваться по назначению, чтобы не возникало кажущихся неувязок экспериментальных данных и природных наблюдений. Первый тип диаграмм применим, вероятно, в ограниченных случаях: для анализа природных процессов постдиагенетического преобразования осадочных пород или их околожильных гидротермальных изменений в присутствии поровых вод, не содержащих растворенных солей, или вод со слабой минерализацией. Второй тип диаграмм более универсален, так как учитывает большее число задаваемых извне независимых термодинамических параметров: T, p_{H_2O}, a_{i^+}, a_{H^+}.

Известно, что состав природных вод в зависимости от конкретной геологической обстановки и геологической истории формирования регионов может варьировать в широких пределах. Очевидно, что только совместное литологическое, минералогическое (с подробным исследованием состава минералов и содержащихся в них газово-жидких включений) и гидрохимическое изучение таких регионов (с построением диаграмм, аналогичных показанным на рис. 46—49) могут пролить свет на историю формирования минеральных ассоциаций, слагающих горные породы этих регионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изложенный материал освещает различные аспекты экспериментальной разработки модели гидротермального метаморфизма минералов глин, т. е. той модели, которая позволила бы описывать особенности их структурных и фазовых превращений, наблюдающихся при ката- и метагенезе осадков, а также при низкотемпературных околожильных изменениях пелитовых пород. Многие черты такой модели подсказывают огромный опубликованный материал по полевому изучению эпигенетических процессов преобразования глин и результаты их детального лабораторного исследования.

Устанавливается, что химические реакции протекают большей частью в условиях давления до 3 кбар, температуры до 300° С при повышенной пористости пород 2—15%, когда слагающие их частицы окружены минерали-

зованной паровой фазой. Набор минерализаторов в межпоровой гидротермальной среде ограничен как по катионному (Na, Ca, Mg, ±K), так и анионному (Cl, SO_4, HCO_3) составу, а сами растворы, хотя и имеют широкие вариации общей минерализации, близки к нейтральным. Одни из реакций минеральных преобразований осуществляются путем растворения, переноса и переотложения материала, другие, особенно среди силикатов,— путем трансформаций структур с бо́льшим или меньшим участием топотаксического механизма. Выделение серий аградационных и деградационных изменений силикатов [15, 22, 40 и др.] является итогом подробного микроскопического и химического изучения минералов осадочных пород, последовательно проходивших различные стадии преобразований при погружении на глубину, при гидротермальных околожильных изменениях или процессах выветривания.

2. Экспериментальные данные, полученные различными исследователями для двух-, трех-, четырех- и поликомпонентных систем, имеют важное петрологическое значение, так как выявляют термодинамические условия фазовых превращений конкретных силикатных и несиликатных минералов, абсолютные (независимые от кинетических факторов) $p — T — X$-параметры их устойчивости, что важно при интерпретации природных процессов. Однако эти данные в большинстве случаев касаются реакций *гидратации — дегидратации гидроксилсодержащих минералов при относительно* высоких температурах и вследствие этого не могут быть непосредственно использованы при исследовании постдиагенетических — более низкотемпературных — процессов изменения осадочных отложений.

Если в таких исследованиях и удавалось выявить достаточно низкотемпературные минеральные равновесия, как, например, в работе о температурной устойчивости монтмориллонитов переменного состава [Эмс Л. Л., Сэнд Л. Б., 1958] или в работах [10, 12], содержащих данные о верхнем температурном пределе устойчивости каолинита, оставалось неясным, как изменится тип реакций, если состав паровой фазы усложнится вследствие растворения в ней различных солей, и в частности хлоридов K, Na, Ca, Mg — главных представителей природных гидротермальных сред зон ката- и метагенеза. Лишь некоторые эксперименты в открытых системах с вполне подвижными компонентами [10, 12; Хемли Дж., Джонс В., 1964] наиболее близко отражают характер отдельных процессов ката- и метагенеза, хотя и для максимальных возможных здесь температур, переходных к температурам метаморфизма. Естественно, такие работы особенно полезны в методическом отношении и важны при создании моделей гидротермального метаморфизма глин.

Таким образом, моделирование процессов постдиагенетического изменения минералов глин подготовлено большим опытом полевых и экспериментальных исследований по отдельным регионам и физико-химическим системам, а также четкой формулировкой проблемных вопросов петрологии [13, 15, 20, 22]. Разработка задач в нашем исследовании практически сводилась к накоплению нового экспериментального материала с использованием все более сложных составов сред и к обобщению этого материала с целью максимального привлечения его для интерпретации природных процессов.

3. Три главные частные проблемы последовательно решались на протяжении всего исследования, выявлялись: 1) типы реакций минеральных

преобразований глин, 2) главные черты структурного механизма реакций, 3) термодинамические особенности реакций, установление которых открывает путь к применению термохимических методов их расчета. Для реализации этих задач в НИИЗК ЛГУ была сконструирована аппаратура, предназначенная для исследования процессов в условиях гидростатического, квазигидростатического и стрессового давлений (вплоть до $p_{H_2O}=20\div25$ кбар, $T\leqslant850°$ С), т. е. практически всех главных типов давлений, встречающихся в земной коре. В качестве исходных материалов использовались химически проанализированные минералы группы каолинита, диоктаэдрический монтмориллонит, сепиолит, палыгорскит, т. е. главнейшие представители встречающихся в природе диоктаэдрических минералов глин со слоистой и слоисто-ленточной структурой и рентгеноаморфные Al — Si -гели.

4. Исследование в условиях стресса, когда материал глин сжимается между плоскими пуансонами, оказалось весьма перспективным для обнаружения ослабленных участков структур и тех связей, которые в первую очередь претерпевают разрушение также и в условиях гидростатического давления. К ним относятся водородные связи в структурах минералов группы каолинита, O — Si — O-мостиковые связи, обеспечивающие сочленение талькоподобных пакетов в ленты для слоисто-ленточных силикатов, и др.

5. Установлено, что общей чертой процессов структурных и фазовых преобразований каолинита при различных p_{H_2O} — T-параметрах с добавками хлоридов *K*, *Na*, *Ca*, *Mg* является такое стадийное изменение исходного материала, когда в первую очередь формируется Al -монтмориллонит с различной степенью Al — Si -тетраэдрических замещений, возникающий часто далеко за пределами p — T — X-поля его стабильности. Далее в зависимости от типа катионных добавок такой монтмориллонит трансформируется в промежуточные упорядоченные или частично упорядоченные смешанно-слойные фазы, например слюда — монтмориллонит (с K и Na), ректорит (с Ca), тосудит (с Mg). Эти фазы с увеличением экспозиции опытов и температуры трансформируются в стабильные образования — слюды, хлориты и др. (рис. 50). В целом такая же последовательность процессов отмечается и для природных аградационных серий минеральных преобразований [15, 22, 35, 40 и др.], что является важным критерием при выборе условий модельных экспериментов, при оценке отражения ими сути аналогичных природных процессов.

6. Ведущим процессом начального гидротермального изменения диоктаэдрического (Al, Mg, Fe)-содержащего монтмориллонита в большинстве исследованных сред является переход его с повышением температуры опытов в ди- и триоктаэдрические монтмориллонитовые образования (рис. 51). Их последующая гидротермальная история различна. Диоктаэдрический монтмориллонит трансформируется в белые слюды, полевые шпаты, тогда как триоктаэдрический монтмориллонит преобразуется в хлорит, тальк через промежуточные метастабильные смешаннослойные фазы. В присутствии добавки солей Mg реализуется переход исходного монтмориллонита в триоктаэдрическую разновидность и далее с сохранением трехэтажного пакета в хлорит или тальк. Однако в Mg-карбонатной среде при повышенной концентрации Mg, как и в опытах с каолинитом (см. рис. 50 и 51), отчетливо проявляется низкотемпературный этап образования (Mg, Al)-серпентина — той метастабильной фазы [Нельсон Б. В., Рой Р., 1958], структура которой при повышенной температуре служит основой для формирования хлорита и ряда неслоистых фаз.

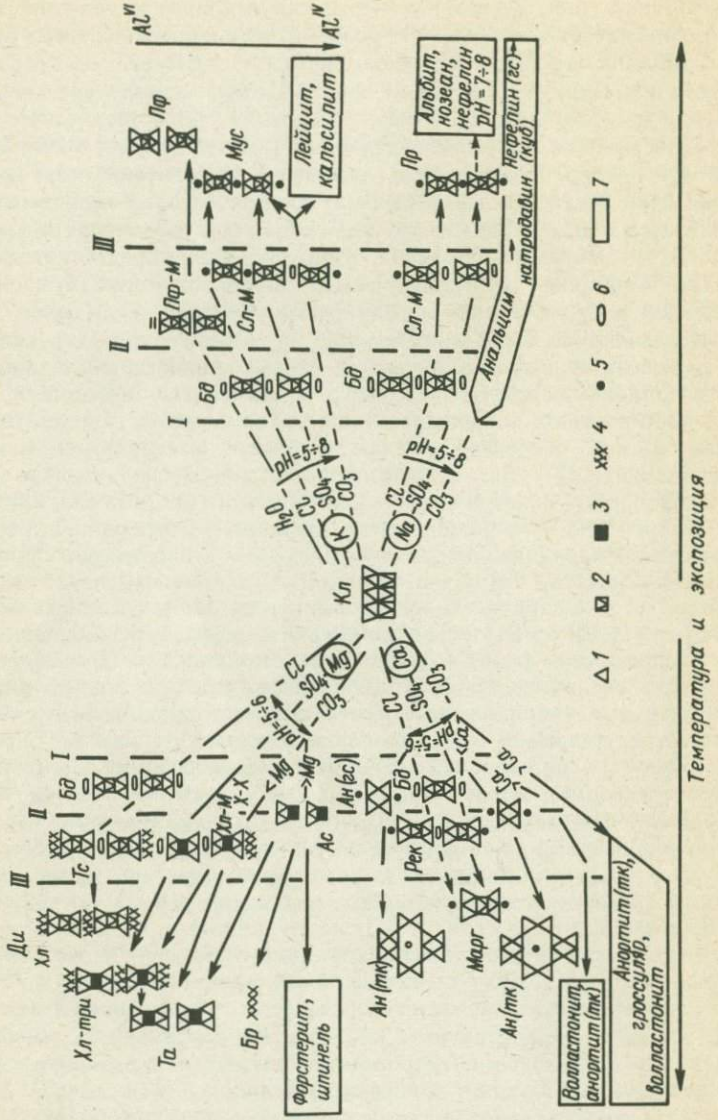


Рис. 50. Схема трансформационных преобразований каолинита при гидротермальных условиях в присутствии различных минерализующих добавок (p_{H_2O} = 1 кбар; T = 200 ÷ 500° С; 1—3 сут).

1 — тетраэдры; октаэдры; *2* — диоктаэдрических структур, *3* — триоктаэдрических структур; *4* — дитриоктаэдрических структур; *5* — обменные катионы; *6* — молекулы воды; *7* — нетрансформационные преобразования; фазы: *Кл* — каолинит, *Бд* — бейделлитоподобная, *Пф* — *М* — упорядоченный смешанно-слойный пирофиллит — монтмориллонит, *Сл* — *М* — частично упорядоченный смешанослойный слюда — монтмориллонит, *Пф* — пирофиллит, *Мус* — мусковит, *Пр* — парагонит, *Тс* — тосудит, *Хл* — хлорит, *Та* — тальк, *Хл* — *М* и *Х* — *Х* частично упорядоченные смешанослойные хлорит — монтмориллонит и хлорит — набухающий хлорит, *Ас* — (Mg, Al)-серпентин, *Бр* — брусит, *Ан (гс)* — гексагональный аналог анортита, *Ан (тк)* — триклинный анортит, *Рек* — ректорит, *Марг* — маргарит; I → II → III — этапы развития трансформационных процессов.

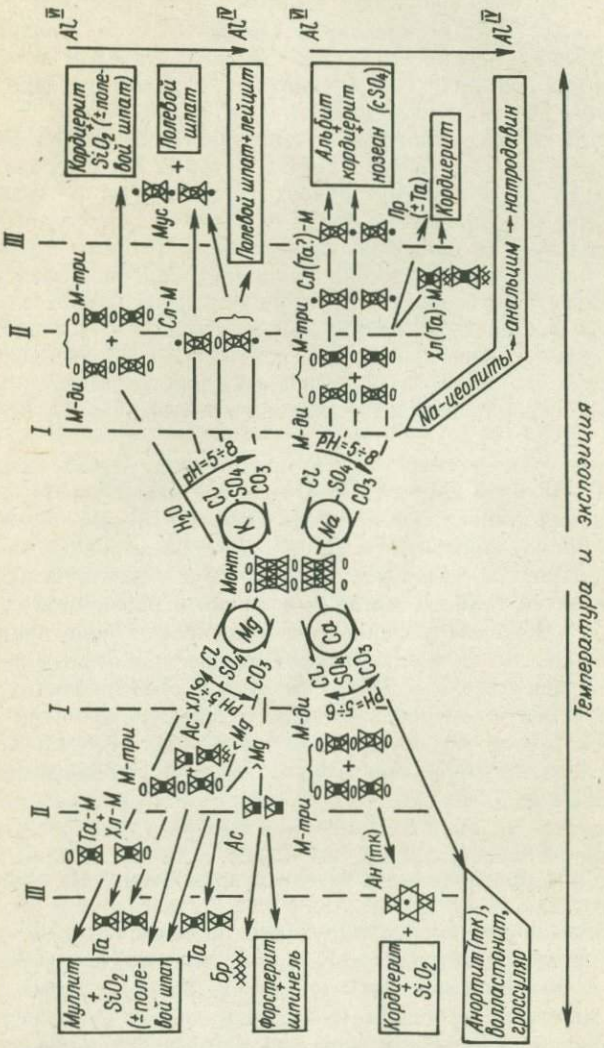


Рис. 51. Схема трансформационных преобразований диоктаэдрического монтмориллонита при гидротермальных условиях в присутствии различных минерализующих добавок ($p_{H_2O}=1$ кбар; $T=200\div500°$ С; 1—3 сут).

Фазы: *Монт* — исходный (Al, Mg, Fe)-диоктаэдрический монтмориллонит, *М-ди* — и *М-три* — новообразованные ди- и триоктаэдрический монтмориллониты, *Сл (Та?)* — *М*, *Хл (Та)* — *М*, *Та* — *М*, *Хл* — *М* — частично упорядоченные смешаннослойные слюда (тальк?) — монтмориллонит, хлорит (тальк) — монтмориллонит, тальк — монтмориллонит, хлорит — монтмориллонит; остальные обозначения см. на рис. 50.

7. Экспериментами выявляется разное поведение монтмориллонитов с Al^{VI} и с $Al^{IV} + Al^{VI}$ в серийных гидротермальных изменениях фаз. Это связано с тем, что структура Al-монтмориллонита с $Al^{IV} + Al^{VI}$ более подготовлена для формирования слюд, которые также содержат в своей структуре $Al^{IV} + Al^{VI}$. Для перехода в слюды обычного монтмориллонита с Al^{VI} необходимо перераспределение Al из октаэдров в тетраэдры, что достигается при 300—400° С, т. е. вблизи термального предела устойчивости его структуры [Франк-Каменецкий В. А. и др. 1979].

8. Детальное рентгеновское, электронно-микроскопическое и микродифракционное исследование продуктов фазовых преобразований в опытах с различными экспозициями приводит к выводу о трансформационном характере этих процессов, когда фрагменты структур исходных материалов используются новообразованиями как готовый строительный материал. В частности, замещение бейделлитоподобной фазой гексагонов каолинита без существенного нарушения их габитуса свидетельствует о том, что структура исходного материала в гидротермальных условиях не распадается на отдельные ионы или атомы, а реагирует на внешнее воздействие таким образом, что сохраняется ее главный слоистый мотив, осуществляется лишь местное перераспределение первоначальных Si — O, Al — OH и прочих связей.

При этом судя по переходу в присутствии $MgCO_3$ каолинита 1Tk, диккита $2M_1$, накрита $2M_2$ в (Mg, Al)-серпентины 1M (3T), $2M_1$, 2H+6T, тех же каолиновых минералов с KCl в мусковиты 1M, $2M_1$ — 1M, $2M_2$ — 1M, наконец, самих мусковитов 1M и $2M_1$ в Mg-карбонатной среде во флогопиты 1M и $2M_1$ (см. рис. 30) имеет место и структурная преемственность в объеме, когда наследуется главный мотив наложения и разворотов сеток структур относительно смежных (явление преемственности политипии). В случае сепиолита и палыгорскита выявляется такое перераспределение связей с нарушением прежде всего O — Si — O-мостиков, объединяющих талькоподобные пакеты в ленты, которое приводит к обособлению этих трехэтажных фрагментов структур и к объединению их в пластины талька и ди- и триоктаэдрического монтмориллонита соответственно. Это доказывает, что часть сильных ионно-ковалентных Si — O-связей в структурах силикатов при гидротермальных условиях может относительно легко перестраиваться, а SiO_4-тетраэдрические постройки мобильны в такой степени, что по ходу структурных преобразований оказываются возможными Si — Al-тетраэдрические замещения.

9. Важным фактором, регулирующим размеры наследуемых структурных единиц, является показатель pH гидротермальной среды. Как следует из обработок в K-хлоридных (pH=5÷6) и K-карбонатных (pH=7÷8) средах каолинита и монтмориллонита под гидростатическим давлением, когда повышение щелочности уже при 400—500° С приводит к синтезу кальсилита и лейцита (Al^{IV}) вместо K-слюды ($Al^{IV} + Al^{VI}$), увеличение pH в первую очередь сказывается на возрастании растворимости Si — O-сеток и на повышении степени тетракоординирования Al. В этом случае Al, проявляя свои амфотерные свойства, оказывается аналогом кремния и вовлекается в тетраэдрическое кислородное окружение. Повышенная растворимость SiO_2 в щелочных условиях приводит уже в коротких 24-часовых опытах к образованию крупных кристаллов кальсилита и лейцита, которые по размеру в 30—100 раз больше чешуек исходного каолинита, что доказывает

ограниченность при все возрастающих значениях pH структурной преемственности крупных фрагментов его структуры.

Таким образом, значение проведенных опытов заключается в установлении конкретных причин, которые управляют появлением и исчезновением определенных минеральных ассоциаций (в частности, формированием фельдшпатоидов вместо слюд). Кроме того, выявляется роль показателя pH как *ведущего регулятора соразмерности строительных единиц в твердофазовых* процессах структурной преемственности при наличии паровой фазы.

10. Обращаясь к вопросам приложения экспериментальных данных к интерпретации природных процессов (в первую очередь постдиагенетических преобразований глин), необходимо отметить значительные трудности, которые возникают при получении равновесных данных для большинства реакций преобразований силикатов: для обратимого проведения реакций при $T=30\div300°$ C требуется постановка весьма длительных (вероятно, от нескольких месяцев до нескольких лет) экспериментов. В связи с этим для расчета реакций целесообразно использовать термохимические методы, чтобы перейти от сведений о $p_{H_2O} - T - X$-полях синтеза фаз, установленных в экспериментах, к данным о полях их стабильности и исключить действие кинетических факторов, оказывающих влияние на условия формирования фаз.

С этой целью приближенными методами были рассчитаны некоторые недостающие константы слоистых силикатов (сепиолита, палыгорскита, монтмориллонита и др.) и использованы имеющиеся в литературе, хотя и весьма немногочисленные, сведения об отдельных равновесных экспериментах с минералами глин. Рассмотрение на этой основе процессов, выявленных в экспериментах, как чисто дегидратационных (по типу $A=B+H_2O$) приводит к заключению о недостаточности во многих случаях только $p_{H_2O} - T$-координат для их описания и приложения к природным явлениям. Поля устойчивости монтмориллонитов, каолинита и других минералов при этом оказываются настолько значительными (см. рис. 46), что перекрывают возможные поля $p_{H_2O} - T$-условий ката- и метагенеза, предсказываемые исходя из природных палеотермометрических данных и всего опыта полевых наблюдений [13, 20, и др.].

Однако это не означает, конечно, что $p_{H_2O} - T$-диаграммы вообще непригодны для датировки термодинамических условий ряда природных процессов ката- и метагенеза и околожильных изменений пелитовых пород. В некоторых случаях, когда такие процессы действительно протекают в присутствии сильно разбавленных водных растворов (что можно установить петрографо-минералогическими методами, изучением газово-жидких включений в минералах и др.), именно $p_{H_2O} - T$-петрогенетическую сетку следует использовать для количественной датировки термодинамических параметров природных процессов. В остальных случаях надежное решение этих вопросов можно получить, привлекая диаграммы типа $p_{H_2O} - T - \lg(a_{i^+}/a_{H^+})$, которые служат для описания, вероятно, более распространенных в природе дегидратационно-ионных реакций типа $C+H_2O=D+i^+ + (OH)^-$.

На примере расчетов реакций взаимодействия каолинита с Na^+ в натрий-хлоридной гидротермальной системе показаны большие возможности диаграмм такого типа для описания фазовых взаимоотношений силикатов при p_{H_2O} до 2—5 кбар и T до 400° C — обычных условиях многих природных

процессов. В частности, устанавливается, что по достижении определенных значений $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$ при заданных p_{H_2O} и T большое по размеру поле устойчивости каолинита (см. рис. 46) начинает сокращаться, когда каолинит реагирует с Na-хлоридным раствором с образованием (Na, Al)-монтмориллонита. Однако и этот минерал оказывается неустойчивым и замещается парагонитом или альбитом (см. рис. 47, 48), если превышается порог его устойчивости в равновесии с раствором, еще более обогащенным Na^+. Несмотря на трудности, которые возникают при расчете диаграмм последнего типа, и на недостаток сведений по термодинамике растворов в условиях высоких p_{H_2O} — T-параметров, можно полагать, что в ближайшие годы откроются большие возможности расчетных методов для расшифровки p — T — X-условий петрогенезиса. Это будет иметь важное значение и для определения условий формирования месторождений полезных ископаемых в зонах ката- и метагенеза.

Весь опыт накопления, интерпретации и приложения экспериментальных данных показывает, что при их обобщении сочетание структурно-кристаллохимического и термодинамического подходов позволяет наиболее полно осветить конкретные процессы минерало- и петрогенезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белов Н. В.* Об одном фундаментальном обобщении В. И. Вернадского.— Геохимия, 1963, № 3, с. 214.

2. *Белов Н. В.* Очерки по структурной минералогии. М., Недра, 1976, 344 с.

3. *Валяшко М. Г.* Некоторые общие закономерности формирования химического состава природных вод.— В кн.: Труды лаб. гидрогеол. проблем им. Саваренского, 1958, т. 16, с. 127—140.

4. *Верма А., Кришна П.* Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М., Мир, 1969, 274 с.

5. *Вернадский В. И.* О каолиновом ядре алюмосиликатов и их значении в земной коре.— В кн.: В. И. Вернадский. Избранные сочинения. т. 4, кн. 1. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 201—211.

6. *Гойло Э. А.* Процессы упорядоченности — разупорядоченности при прогрессивных трансформациях каолинита и монтмориллонита.— В кн.: Кристаллохимия минералов и геол. проблемы. М., Наука, 1975, с. 164—170.

7. *Гойло Э. А., Котов Н. В., Франк-Каменецкий В. А.* Структурные и фазовые преобразования диоктаэдрического монтмориллонита в K-, Na-, Ca-, и Mg-хлоридных гидротермальных условиях.— Рентгенография минерал. сырья, 1977, № 11, с. 48—57.

8. *Дриц В. А., Сахаров Б. А.* Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов. М., Наука, 1976. 256 с.

9. *Дьяконов Ю. С., Куликова Г. В.* Структурно-генетическая характеристика смешаннослойного минерала типа каолинит — монтмориллонит из коры выветривания карбонатно-эффузивных пород (Северный Казахстан).— Литология и полезные ископаемые, 1975, № 3, с. 32—43.

10. *Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И.* Минеральные равновесия в системе K_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O. М., Наука, 1972. 160 с.

11. *Звягин Б. Б.* Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., Наука, 1964. 282 с.

12. *Иванов И. П.* Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М., 1970. 248 с. (АН СССР. Ин-т физики твердого тела).

13. *Карпова Г. В.* Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М., Наука, 1972. 173 с.

14. *Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.

15. *Коссовская А. Г.* Типизация и генетическое значение смешаннослойных минералов глин.— В кн.: Физ. методы исследования минералов осадочных пород. М., Наука, 1966, с. 163—180.

16. *Коссовская А. Г., Шутов В. Д.* Проблема эпигенеза.— В кн.: Эпигенез и его минерал. индикаторы. М., Наука, 1971, с. 9—34.

17. *Котов Н. В.* Термодинамика процессов ката- и метагенеза (по экспериментальным и природным данным). В кн.: Термодинам. режим метаморфизма. Л., Наука, 1976, с. 147—159.

18. *Куковский Е. Н.* Превращения слоистых силикатов. Киев, Наукова думка, 1973. 102 с.

19. *Лебедев В. И.* Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., Изд-во ЛГУ, 1957. 342 с.

20. *Логвиненко Н. В.* Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., Наука, 1968. 92 с.

21. *Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., Наука, 1965. 328 с.

22. *Милло Ж.* Геология глин. Л., Недра, 1968. 360 с.

23. *Муравьев В. И., Сахаров Б. А. Экспериментальное моделирование эпигенетической* гидрослюдизации монтмориллонита.— В кн.: Эпигенез и его минерал. индикаторы. М., Наука, 1971, с. 62—70.

24. *Перчук Л. Л.* Равновесия породообразующих минералов. М., Наука, 1970. 391 с.

25. *Рентгенография* основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты)./ Ред. В. А. Франк-Каменецкий. Л., Недра, 1983. 349 с.

26. *Саранчина Г. М., Шинкарев Н. Ф.* Петрология магматических и метаморфических пород.— Л., Недра, 1973. 392 с.

27. *Томашенко А. Н.* Координация алюминия при трансформационных преобразованиях диоктаэдрических слоистых силикатов.— В кн.: Вопросы генетической и структурной кристаллографии. Труды Ленингр. о-ва естествоиспытателей, 1978, т. 75, вып. 2, с. 71—136.

28. *Фации* метаморфизма/ Н. Л. Добрецов, В. В. Ревердатто, В. С. Соболев и др. Ред. В. С. Соболев. М., Недра, 1970. 432 с.

29. *Ферсман А. Е.* Соединения переменного состава в земной коре.— В кн.: Сб. в честь 25-летия деятельности В. И. Вернадского. М., 1914, с. 271—288. (О-во испытателей природы).

30. *Франк-Каменецкий В. А.* Природа структурных примесей и включений в минералах. Л., Изд-во ЛГУ, 1964. 240 с.

31. *Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А.* Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит + хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. Т. 1. М., Наука, 1969, с. 143—162.

32. *Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А.* Кристаллохимия трансформационных превращений глинистых минералов.— Записки Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 2, с. 129—142.

33. *Хитаров Н. И., Пугин В. А.* Монтмориллонит в условиях повышенных температур и давлений.— Геохимия, 1966, № 7, с. 790—795.

34. *Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Соболева С. В.* О типоморфности кристаллических структур слоистых силикатов.— В кн.: Состав и структура минералов как показатель их генезиса. М., Наука, 1978, с. 5—10.

35. *Шутов В. Д.* Минеральные парагенезисы граувакковых комплексов. М., Наука, 1975. 110 с.

36. *Brindley G. W., Wardl R.* Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydrite.— Amer. Miner., 1970, v. 55, N 7—8, p. 1259—1272.

37. *Brown B. E., Bailey S. W.* Chlorite politipisme. I. Regular and semirandom one-layer structures.— Amer. Miner., 1962, v. 47, N 7—8, p. 819—850.

38. *Crystal* structures of clay minerals and their X-ray identification/ Ed. G. W. Brindley, G. Brown. London, Miner. Soc., 1980. 495 p.

39. *Kotov N. V., Frank-Kamenetsky V. A., Goilo E. A.* Crystal chemistry and thermodynamics of structural transformation of some layer silicates under hydrothermal conditions.— Mineralogia Polonica, 1975, v. 6, N 1, p. 3—27.

40. *Lucas J.* La transformation des mineraux argileux dans la sedimentation. Etudes sur les argiles du Trias. Mem. Ser. Carte Geol. d'Alsace at Lorrian. Paris, 1962. 202 p.

41. *Pauling L.* The structure of micas and related minerals.— Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1930, v. 16, p. 123.

42. *Stoch L.* Mineraly ilaste. Warszawa, 1974. 400 p.

43. *Sudo Toshio.* Mineralogical study on clays of Japan. Maruzen, 1959, 328 p.

44. *Takeuchi Y., Donnay G.* The crystal structure of hexagonal $CaAl_2Si_2O_8$.— Acta crystal., 1959, v. 12, p. 465.

45. *Velde B.* Experimental determination of muscovite polymorph stabilities.— Amer. Miner., 1965, v. 50, N 3—4, p. 436—449.

46. *Wiewiora A. A.* Mixed-layer kaolinite-smecitite from Lower Silesia, Poland.— Clays a. clay miner., 1971, v. 19, p. 415—416.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Условия постдиагенетических преобразований осадочных пород и экспериментальное моделирование этих процессов 6

Особенности геологической обстановки в областях постдиагенетических изменений осадочных отложений . . . . . —
Факторы ката- и метагенеза 10
Генетические серии глинистых минералов в процессах ката- и метагенеза 21

Основы кристаллохимии глинистых минералов 25

Методика и техника эксперимента 34

Аппаратура и некоторые приемы исследований при высоких температурах и давлениях в гидротермальных условиях . . . . . —
Установки для исследований в условиях одностороннего и квазигидростатического давлений 42
Особенности использования структурных методов для изучения продуктов модельных экспериментов 43
Исходные материалы 47

Поведение слоистых и слоисто-ленточных силикатов при повышенных p — T-параметрах 51

Каолиновые минералы и Al — Si-гели 52
Монтмориллонит 65
Палыгорскит 76
Сепиолит 78

Некоторые общие закономерности структурных преобразований слоистых и слоисто-ленточных силикатов по экспериментальным данным 80

Типы структур и составы слоистых и псевдослоистых силикатов 81
Трансформационный характер структурных преобразований слоистых и псевдослоистых силикатов 82
Стадийность структурных преобразований слоистых и псевдослоистых силикатов 110
Роль координации Al при синтезе двухэтажных и смешаннослойных структур по Al — Si-гелям 111
Условия генезиса смешаннослойных фаз 117
Отношение различных типов структур слоистых силикатов к стрессу . . . 119
Некоторые общие представления о структурных преобразованиях минералов глин по результатам гидротермальных экспериментов 124

Термодинамика процессов гидротермальных преобразований минералов глин и некоторые вопросы петрогенезиса 125

Термохимические константы и методы расчета реакций фазовых преобразований 126
Специфика гидротермального метаморфизма некоторых минералов глин под давлением чистой водной паровой фазы 132
Термодинамика процессов гидротермального метаморфизма глин в присутствии минерализованных сред 136

Заключение 141

Список литературы 149

151

ВИКТОР АЛЬБЕРТОВИЧ ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ,
НИКОЛАЙ ВЛАДИМИРОВИЧ КОТОВ,
ЭДУАРД АЛЬБЕРТОВИЧ ГОЙЛО

ТРАНСФОРМАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ *СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ* при повышенных p — T-параметрах

Редактор издательства Л. Г. Ермолаева
Обложка художника А. И. Бородина
Техн. редактор Н. П. Старостина
Корректор О. Г. Шаляпина

ИБ № 5461

Сдано в набор 17.12.82. Подписано в печать 19.04 83. М-27867. Формат 60×90$^1/_{16}$. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9$^1/_2$. Усл. кр.-отт. 9,88. Уч.-изд. л. 11,59. Тираж 620 экз. Заказ 2795/1290. Цена 1 р. 80 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», Ленинградское отделение. 193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12.

Типография № 2 Ленуприздата, 191104, Ленинград, Литейный пр., 55

1р. 80к.

4155