Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

МИНЕРАЛОГИЯ

Н. Е. ВЕДЕНЕЕВА и М. А. РАТЕЕВ

БЕЙДЕЛЛИТ С АНОМАЛЬНЫМ ПОВЕДЕНИЕМ АДСОРБИРОВАННОГО НА НЕМ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

(Представлено академиком Н. М. Страховым 25 VI 1954)

При изучении глинистых минералов нерастворимой части известковистых глин из маломощных прослоев в разрезе карбонатных пород верхнего карбона Яблонового оврага * нами был встречен глинистый минерал с аномальной цветной реакцией метиленового голубого. Прослои известковистых глин светложелтой и кремовой естественной окраски залегают на границе известняков и доломитов. Глинистый прослой из шурфа № 406 подстилается сгустковыми известняками с 1,66% минерального нерастворимого остатка (м.н.о.) и покрывается известковистыми доломитами синдетической структуры с 6,22% м.н.о. и 22,6% $MgCO_3$, или 49,2% в пересчете на доломитовое вещество. Выход фракции $<0{,}001$ мм в м.н.о. в отдельных образцах глин из глинистых прослоев достигает 43%.

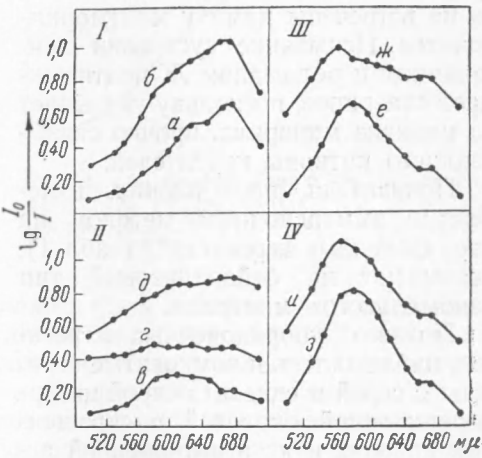


Рис. 1. Кривые поглощения: *I* — обр. № 191, метиленовый голубой, высушенная суспензия: *а* — стандартно окрашенная, *б* — интенсивно окрашенная. *II* — обр. № 191: *в* — бензидин, *г* — бензидин с добавкой NH_4OH; *д* — обр. № 491, бензидин с добавкой NH_4OH. *III* — Водная суспензия м. г. Обр. № 191, *е* — м. г., *ж* — м. г. + KCl. *IV* — Водная суспензия м. г. Обр. № 491. *з* — м. г., *и* — м. г. + KCl

При растирании резиновым пестиком в дестиллированной воде глина становится очень липкой, а при отстаивании осадок заметно набухает. При медленном выпаривании и высушивании суспензий образуются очень плотные тонкие корочки, имеющие при расколе псевдогексагональные очертания с углами, близкими к 120°.

Суспензия, полученная отмучиванием фракции $<0{,}001$ мм, окрашивается водным раствором метиленового голубого (м.г.) в синевато-фиолетовый цвет. Прибавление к такой суспензии нескольких капель насыщенного раствора KCl вызывает изменение окраски, но не в сторону более зеленой, как обычно, а в сторону более фиолетовой. Спектральные кривые поглощения двух образцов глин (№№ 491 и 191), полученные на фотометре типа ФМ с интерференционными светофильтрами, приведены на рис. 1 **. На рис. 1 видно, что у обеих суспензий начальный максимум на

* Сборы Л. М. Князевой.

** Спектральные кривые поглощения красителей получены Т. П. Ушаковой.

их кривых (580 мμ) при добавлении ионов калия претерпевает сдвиг в более коротковолновую сторону (560 мμ). Этого мы до сих пор не наблюдали ни у одного из глинистых минералов (даже у относящихся к группе каолинита).

Таблица 1

№ образцов	$N_{g'}$	$N_{p'}$	$N_{g'} - N_{p'}$
191	1,549—1,552	1,525—1,528	0,024
491	1,552—1,555	1,525—1,528	0,027

Высохшие капли суспензий, окрашенные стандартной ([1]) и втрое большей дозой красителя, при высыхании меняют фиолетовую окраску на зеленую. Спектральные кривые этих высохших суспензий имеют (рис. 1) характерный для бейделлитов максимум около 670 мμ. По этому признаку минерал должен быть отнесен в группу бейделлита.

Этот вывод подтверждается наличием реакции с бензидином *, причем суспензия окрашивается не в синий, как у монтмориллонитов ([2]), а в серовато-зеленый цвет. Последнему (рис. 1) соответствует спектральная кривая, не падающая, а иногда даже подымающаяся в красной части спектра. Такого типа бензидиновые кривые наблюдаются у бейделлитов, но не встречены нами у монтмориллонитов. Испытание суспензии хризоидином и родамином Ж подтверждает сказанное, поскольку указывает на наличие минерала, прочно связывающего катионы красителей.

Показатели преломления, измеренные иммерсионным методом на упорядоченных агрегатах** (табл. 1), указывают на бейделлитовый тип «аномального» минерала.

Помимо упорядоченных агрегатов, наблюдались и комковатые агрегаты с серой и синевато-серой интерференционной окраской в скрещенных николях и ясно выраженной агрегативной поляризацией. Химические анализы фракции <0,001 мм *** (табл. 2) показали состав, близкий к составу типичных бейделлитов ([3], [4]), но с заметно пониженным содержанием FeO и особенно Fe_2O_3. Повышенный процент Al_2O_3 связан отчасти с наличием небольшой примеси галлуазита, обнаруженной при электронно-микроскопических и рентгенографических исследованиях.

Таблица 2*

Компоненты	Обр. № 191	Обр. № 491
SiO_2	49,93	47,0
TiO_2	0,42	0,63
Al_2O_3	25,97	26,63
Fe_2O_3	2,01	2,59
FeO	0,30	0,37
CaO	1,11	2,76
MgO	2,77	2,44
Na_2O	0,09	0,27
K_2O	3,46	3,15
H_2O^-	6,49	5,11
H_2O^+	7,45	9,05
Сумма...	100,00	100,00

* Карбонаты исключены путем пересчета на доломит.

Термограммы обр. №№ 191 и 491 имеют низкотемпературную эндотермическую остановку при 105—110°, вторую эндотермическую остановку при 565—600°, третью при 865—905° и экзотермический пик при 930—950°. Все три эндотермические остановки четко выражены и отмечались И. И. Гинзбургом, И. А. Рукавишниковой для бейделлитов Урала (обр. №№ 13, 10) ([4]).

Повторная термограмма для фракции <0,001 мм, обработанной 2% HCl без нагревания и отмытой от солей Cl′ (рис. 2, *б*), подтвердила

* К суспензии добавлено, как часто приходится делать в случае бейделлитовых глин, ничтожное количество NH_4OH, способствующее реакции.

** М. Ф. Викулова называет такие агрегаты ориентированными ([3]).

*** Анализы выполнены в химической лаборатории ИГН АН СССР под руководством Э. С. Залманзон аналитиком А. Н. Зарубицкой.

принадлежность третьей эндотермической остановки при 865—905° глинистому минералу (бейделлиту). Общий характер термограмм (особенно обр. № 191), вплоть до таких деталей, как мелкие площадки при 180—190° и 630—665°, более близки к термограммам глин, имеющим по (5) смешанные трехслойные решетки.

Рентгенограммы обр. №№ 191 и 491, снятые Е. П. Мещеряковой в полуцилиндрической камере с $2R = 90{,}5$ мм, Fe-излучением трубкой БСВ-4, дали небольшое число (24—26) диффракционных линий, из которых только 6—7 интенсивных, причем все линии диффузны. Общий характер диффракционного комплекса близок к таковому монтмориллонитов и бейделлитов, но несколько своеобразен, поскольку линия 12,15—12,50 Å для наименьшего брегговского угла на рентгенограммах обр. №№ 191, 491 фр. $<0{,}001$ мм (высушенных при 100°) более интенсивна и отчетлива, чем у типичных бейделлитов. Рентгенограмма обр. № 191 указывает также на небольшую примесь галлуазита, которая, как указывалось выше, подтверждена электронномикроскопическими исследованиями.

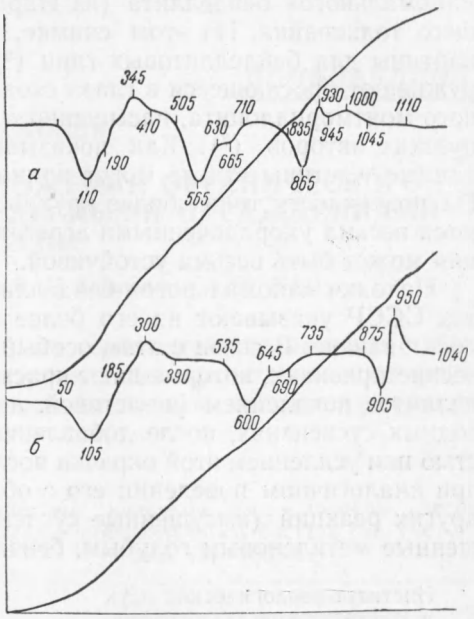


Рис. 2. *а* — дифференциальная термограмма обр. № 191 фр. $<0{,}001$ мм, не обработанной HCl; *б* — то же, обработанной 2% HCl без нагревания

На основании всего сказанного исследованный нами минерал должен быть отнесен в группу бейделлитов. Однако минералы бейделлитового типа даже без KCl окрашиваются в водных суспензиях метиленовым голубым в зеленый (или голубовато-зеленый) цвет, но отнюдь не в фиолетовый, как в нашем случае. Причину наблюдаемой аномалии можно искать в следующем. Бейделлит Яблонового оврага образовался в карбонатных осадках в среде, обильной ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Одним из нас показано влияние обменных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на положение полосы поглощения метиленового голубого при адсорбции на монтмориллонитах (6).

Исследование электронным микроскопом электродиализованных и насыщенных катионами натрия и кальция образцов монтмориллонита (7) приводит к выводу, что второй из этих ионов выделяется своей способностью к образованию тонких упорядоченных агрегатов частиц монтмориллонита, у которых, как указание на их упорядоченность, часто отчетливо регистрируются углы, близкие к 120°. Такие углы можно наблюдать в электронном микроскопе и в случае монтмориллонитовых глин в их природном состоянии, например у крымского кила (рис. 3 *а* на вклейке к стр. 478). Упорядоченное слипание чешуек улучшает качество плоской сетки их граней (001) и делает состояние дублетной фиксации катионов метиленового голубого достаточно устойчивым, благодаря чему суспензия окрашивается в фиолетовый цвет с максимумом около 580 $м\mu$ на спектральной кривой.

Можно думать, что длительное пребывание частиц бейделлита в среде, обогащенной ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}, может при благоприятных условиях повести к образованию еще более совершенных агрегатов. Если это верно, то на такой разновидности бейделлита не только возможно состояние

дублетной фиксации, но оно может оказаться более устойчивым, чем у монтмориллонита, и не разрушаться, как у последнего, действием ионов калия. Снимок в электронном микроскопе, сделанный по нашей просьбе в лаборатории М. Ф. Викуловой (ВСЕГЕИ) для одного из образцов «аномального» бейделлита (из Наровли, рис. 3 *б*), говорит в пользу нашего толкования. На этом снимке, совсем не напоминающем обычной картины для бейделлитовых глин ([8]), очертания глинистых частиц обнаруживают бросающееся в глаза сходство с частицами электродиализованного монтмориллонита, насыщенного Ca^{2+}, на снимке цитированных французских авторов ([7]). Как показывают полученные нами комплексные данные, частицы эти не могут принадлежать каолиниту или гидрослюде. На поверхности таких более крупных частиц, которые, очевидно, и являются весьма упорядоченными агрегатами более мелких, дублетная фиксация может быть весьма устойчивой.

Находки «аномального» бейделлита, помимо Жигулей, в других пунктах СССР указывают на его более широкое распространение, чем казалось вначале. В связи с этим особый интерес приобретают его диагностические признаки, которые дают красители и отличают его от обычных бейделлитов появлением фиолетовой, а не голубой или зеленой окраски в водных суспензиях, после добавления метиленового голубого, устойчивостью или усилением этой окраски после введения в суспензию ионов калия, при аналогичном поведении его с обычными бейделлитами в отношении других реакций (высушенные суспензии, стандартно и интенсивно окрашенные метиленовым голубым, бензидином, родамином и др.).

Институт геологических наук
и Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
25 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Е. Веденеева, М. Ф. Викулова, Метод исследования глин с помощью красителей и его применение в литологии, М., 1952. [2] Н. Е. Веденеева, Колл. журн., № 1 (1950). [3] М. Ф. Викулова, Сборн. Кора выветривания, в. 1, Изд. АН СССР, 1952. [4] И. И. Гинзбург, И. А. Рукавишникова, Минералы древней коры выветривания Урала, Изд. АН СССР, 1951. [5] P. F. Kerr, I. L. Kulp, P. K. Hamilton, Differential Thermal Analyses of Reference Clay Mineral Specimens. Am. Petr. Inst. Research Project, 1949. [6] Н. Е. Веденеева, ДАН, **98**, № 4 (1954). [7] A. Mathieu-Sicand, J. Mering, I. Perrin-Bonnet, Bull. Franç. Minéral. et Cristallogr., **74**, № 7—12 (1951). [8] М. Ф. Викулова, Тр. ВСЕГЕИ, в. 2 (1950).