Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

МИНЕРАЛОГИЯ

Н. Е. ВЕДЕНЕЕВА и М. А. РАТЕЕВ

БЕНЗИДИНОВАЯ РЕАКЦИЯ В ПРИМЕНЕНИИ К ГЛИНАМ МОНОТЕРМИТОВОГО ТИПА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 10 VIII 1954)

Исследованию минералогической природы монотермита, отнесению его к той или иной группе глинистых минералов, сообщениям о новых находках и распространении глин этого типа посвящена довольно обширная литература ([1–6]).

В одной из своих новейших работ И. И. Гинзбург ([1]) относит монотермит к типу так называемых «смешанных кристаллов». В данной статье авторам хотелось бы обратить внимание на особенности поведения глин монотермитового типа в отношении красителей. При выяснении одним из нас ([7]) природы цветной реакции бензидина с монтмориллонитом для образцов часовярской глины обнаружена способность связывать органические катионы прочнее, чем монтмориллонит.

Спектральная кривая бензидина, адсорбированного на этом минерале, поднимается в инфракрасную часть спектра, в отличие от кривой для монтмориллонита с максимумом в области около 605 мμ ([7]).

Аналогичные кривые получены нами в опытах с глинами монотермитового типа Талалаевского месторождения * (см. рис. 1). Особенности кривой бензидина для этих глин, как правило, обнаруживаются при очень небольшом повышении pH **. Этому обнаружению может также содействовать предварительное двухчасовое прогревание пробы при 130° (в случае монтмориллонита и гидрослюд ни то, ни другое не сказывается на форме кривой). Бензидиновые кривые указанного типа найдены нами также (рис. 1) на монотермитовых глинах уральских месторождений: Увелька, Кумак, Бускуль, Смолино-Синеглазово ***.

Особенностью интересующих нас кривых является отсутствие у них ясно выраженного максимума и их варьирующая форма. То и другое становится понятным, если допустить, что катионы бензидина связаны на поверхности глинистых частиц в не совсем идентичных условиях. Каждой группе катионов, для которых условия одинаковы, соответствует их индивидуальная спектральная кривая, максимум которой расположен тем дальше в длинноволновую часть спектра, чем прочнее электростатическая связь катионов этой группы с активными центрами поверхности. На суммарной кривой всех таких групп отдельные максимумы сглаживаются. Форма этой кривой определяется относительными количествами катионов в каждой группе.

Отсюда следует, что для минерала с кривой такого типа характерно значительно большее разнообразие активных центров на поверхности его частиц, чем у монтмориллонита.

---

* Образцы С. А. Позднышева.

** Для этой цели нами обычно добавляется капля слабого раствора NH_4OH. Можно обойтись и без этого, если избегать избытка бензидина, для чего следует добавлять его насыщенный раствор по каплям (4—6 капель) на пробу суспензии.

*** Образцы В. П. Петрова.

Для уральских монотермитовых глин В. П. Петровым ([8]) отмечается тесная связь их с каолинитовыми глинами и постепенный переход последних к монотермитовым. Наличие примеси каолинита в типичных часовярских монотермитовых глинах было показано А. Н. Ляминой и Е. В. Рожковой ([9]) путем сопоставления дифракционного комплекса рентгенограммы, снятой в обычных условиях, с комплексом, зарегистрированным на рентгенограмме образца, прогретого при 600° после разрушения кристаллической решетки каолинита.

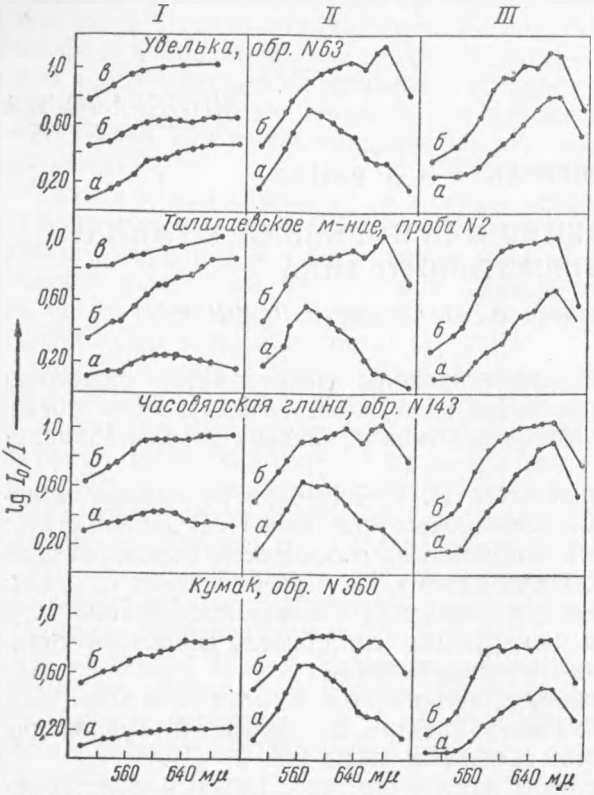


Рис. 1. Спектральные кривые поглощения красителей. *I*: *а* — бензидин, *б* — бензидин + NH_4OH, *в* — бензидин, образец прогрет при 130° в течение 2 час. *II*: *а* — метиленовый голубой, *б* — метиленовый голубой + KCl; *III*: *а* — высушенная суспензия, стандартно окрашенная метиленовым голубым, *б* — высушенная суспензия, интенсивно окрашенная метиленовым голубым

Наличие некоторого количества каолинита, галлуазита, гидрослюды отмечалось М. Ф. Викуловой как для часовярских, так и для некоторых уральских монотермитовых глин при исследованиях электронным микроскопом ([10]). Несмотря на наличие указанных примесей, глины монотермитового типа * нельзя рассматривать как механические смеси.

С таким представлением не согласуются особенности ни бензидиновых кривых монотермитовых глин, ни встреченные нами до сих пор на обширной коллекции других типов глин, ни спектрофотометрический их облик в отношении метиленового голубого.

Спектральные кривые метиленового голубого, полученные для водных суспензий универсальным фотометром типа ФМ с набором интерференционных светофильтров (рис. 1), имеют обычно хорошо выраженный максимум при 560 мμ. Добавка ионов калия смещает максимум, так же как у монтмориллонитов ($\lambda_{экс} = 670$ мμ), причем почти во всех случаях, $\lambda_{макс} = 620$ мμ. Эти особенности спектральных кривых метиленового голубого отмечены также М. Ф. Викуловой ([10]) по разрезу Часовярского месторождения.

На способность прочно связывать катионы красителей ясно указывают спектральные кривые высохших капель суспензий (рис. 1). Даже при окрашивании значительно более интенсивном, чем стандартное ([11]), отчетливо выступает максимум при 670 мμ. Вместе с тем, например у обр. № 360, не менее отчетлив максимум, повидимому, близкий к каолинитовому ($\lambda_{макс} = 600$ мμ).

---

* Речь идет лишь о монотермитовых глинах, выделенных Д. С. Белянкиным и В. П. Петровым, а также о некоторых пробах С. А. Позднышева, изученных нами, не касаясь находок монотермитовых глин, выделенных другими авторами.

Сравнительное рентгенографическое изучение, выполненное одним из нас для проб талалаевских и уральских монотермитовых глин, показало следующее.

Порошковые рентгенограммы * глин монотермитового типа (фракция $< 0{,}001$ мм) имеют для отдельных образцов до 40—44 диффракционных линий, из которых 11—12 интенсивных. Если из полученного комплекса исключить линии, не являющиеся общими для всех образцов и принадлежащие, вероятно, к механическим примесям (особенно галлуазита), то в нем останется около 30 линий. Каждая из них довольно хорошо выдерживается для всех исследованных образцов как в отношении межплоскостных расстояний, так и по интенсивности.

В этом комплексе общих линий многие могли бы быть отнесены к каолиниту. Однако вместо его наиболее типичной линии 7,14 Å, здесь во всех образцах есть интенсивная линия 6,98 Å (или 6,96 или 6,94 и даже 6,85 Å).

Нет также типичной каолинитовой линии 3,57 Å, а вместо нее 3,49—3,50 Å, и лишь в одном образце 3,53 Å. В то же время в этом комплексе линий отмечаются линии, которые могли бы быть отнесены к монтмориллониту (3,05, 1,69 Å и др.). Однако отсутствуют наиболее типичные линии последнего, а именно 14—15 и 4,50 Å. Такая двойственность характера линий при хорошо выдержанном их комплексе указывает на смешанный характер чередования слоев в решетке минералов группы монотермита, имеющей, повидимому, право на выделение в самостоятельный минералогический тип.

С этим выводом хорошо согласуется двойственность свойств монотермитовых глин, являющихся, с одной стороны, хорошим керамическим или огнеупорным сырьем, а с другой,— проявляющих свойства адсорбентов и иногда находящих такое же применение, как и монтмориллонитовые глины (приготовление глинистых растворов при бурении).

Хорошие керамические качества, разумеется, были бы исключены в случае простой механической смеси минералов группы каолинита с монтмориллонитом (при преобладании последнего). Переходный характер и свойства монотермитовых глин, возможно, обязаны диагенетическим изменениям минералов каолинита и галлуазита в озерных засолоняющихся водоемах (частое наличие гипса в этих глинах).

Техническая простота получения спектральных кривых и возможность не только распознавания по ним монотермитовых глин, но, повидимому, и оценки степени их «монотермитности» ([8]), могут значительно облегчить поисковую работу, а также опробование и промышленную оценку месторождений этого ценного глинистого сырья.

Институт геологических наук и
Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
25 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. И. Гинзбург, Вопросы петрографии и минералогии, 2, Изд. АН СССР 1953. [2] И. Д. Седлецкий, Природа, № 6 (1949). [3] Е. А. Лазаренко, Минер. сборн. Львов. геол. общ., № 3 (1949). [4] И. Д. Седлецкий, ДАН, 67, № 2 (1949). [5] А. Г. Коссовская, Бюлл. МОИП, отд. геол., 24 (1), 1949. [6] И. Д. Седлецкий, П. С. Самодуров, Зап. Всес. мин. общ., 2 сер., 78, № 4 (1949). [7] Н. Е. Веденеева, Колл. журн., № 1 (1950). [8] В. П. Петров, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 95, петрогр. сер., (№ 29) (1948). [9] А. Н. Лямина, Е. В. Рожкова, Тр. ВИМС, в. 1, нов. сер., М. (1949). [10] М. Ф. Викулова, Тр. Всесоюзн. минер. совещ., в. 1 (1954). [11] Н. Е. Веденеева, М. Ф. Викулова, Метод исследования глинистых минералов с помощью красителей и его применение в литологии, М., 1952.

* Рентгенограммы сняты Е. П. Мещеряковой в полуцилиндрической камере с $2R = 90.5$ мм Fe-излучением трубкой БСВ-4.