УДК 549.546.623.91

А.М. Розко[1], Ю.Г. Федоренко[2]

[1] Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: al.rozko@gmail.com
[2] ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а

БУДОВА ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИВІТРЕНИХ КРИСТАЛІВ МІКРОКЛІНУ ГЛУХОВЕЦЬКОГО РОДОВИЩА

Лужні каоліни Глуховецького родовища утворились внаслідок малої швидкості вивітрювання калієвих польових шпатів (мікроклін-пертитів) у материнських породах. Вивчення вивітрених зразків мікроклінів із пегматоїдних зон родовища показало, що в кристалах мікрокліну поступово з'являються паралельні борозенки, які на пізніх стадіях вивітрювання розшаровують кристали на окремі пластини, оточені утвореними кристалами каолініту, що не мають певної орієнтації. Рентгенофазовий аналіз не виявив утворення проміжних фаз між мікрокліном і каолінітом під час вивітрювання. У зразках мікрокліну спостерігаються рентгеноаморфні тонкодисперсні утворення, які свідчать про те, що, ймовірно, він містить достатню кількість нескомпенсованих зв'язків, мікродефектів та високодисперсні фази, які підвищують його сорбційні характеристики. У результаті дослідження сорбційної здатності каолінів було встановлено, що коефіцієнти розподілу відносно ^{90}Sr для вивітреного мікрокліну у 2—3 рази перевищують цей показник для каолініту і первинного мікрокліну.

Ключові слова: вивітрювання, сорбція, лужні каоліни, польовий шпат, мікроклін, каолініт.

Вступ. Глуховецьке родовище первинних каолінів є одним з найбільших на території України. Джерелом каоліну слугували різні материнські породи: кіровоградські граніти, чудново-бердичівські граніти, біотит-плагіоклазові гнейси, пегматоїдні граніти тощо. У зв'язку з цим хімічний склад, дисперсність, досконалість структури та деякі інші характеристики утвореного каолініту різні. На одних ділянках у зразках містяться лише каолініт та кварц, на інших — окрім кварцу і каолініту виявлено польовий шпат різного ступеня вивітрювання. Така глина, збагачена на K_2O, отримала назву лужного каоліну [1, 2].

Каолініт, відокремлений від кварцу, знаходить широке застосування у фарфоро-фаянсовій, керамічній, паперовій, косметичній промисловості, для виробництва вогнетривких матеріалів тощо. Застосування лужного каоліну обмежується головним чином фарфоро-фаянсовою та керамічною галузями.

© А.М. РОЗКО, Ю.Г. ФЕДОРЕНКО, 2016

Питанням каолінізації материнських порід присвячено велику кількість робіт. На цей час існують дві точки зору: 1) перетворення мінералів у каолініт відбувається у рідкому середовищі (через розчин або гель) [5, 8]; 2) трансформація відбувається у твердому стані шляхом поступових змін на площинах спайності польового шпату, які врешті-решт призводять до утворення структури слюди чи каолініту [3, 4, 9].

Ретельне вивчення каолінізації польового шпату виконав Ю.О. Русько [6] методом попередньо відтінених платиною вугільних реплік, отриманих від поверхонь сколу по спайності (001), (010) та (100). Електронно-мікроскопічне дослідження мікроклінів різного ступеня каолінізації показало, що каолінізація польових шпатів відбувається шляхом утворення полігональних виступів та впадин на початковій стадії до повного покриття поверхонь сколів кристалами каолініту на кінцевих стадіях вивітрювання.

Каолінізація польових шпатів — це тривалий процес, під час якого у системі мікроклін —

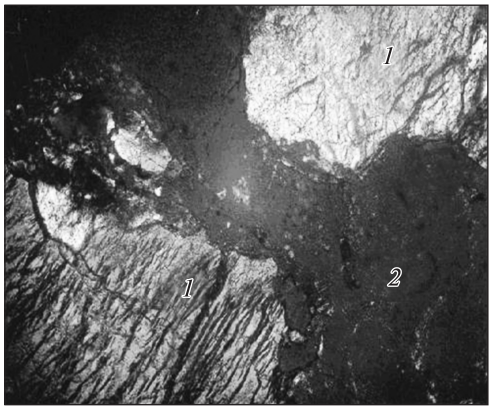

Рис. 1. Лужний каолін: *1* — вивітрені уламки мікроклін з полісинтетичними двійниками, *2* — тонкодисперсний каолініт, практично ізотропний у поляризованих променях (фото В.Й. Манічева. Нік. ×, зб. 86)

Fig. 1. Alkaline kaolin: *1* — weathered microcline fragments with polysynthetic twins, *2* — fine-dispersed isotropic kaolinite (Photo by V.I. Manichev. Crossed nicol, magnification 86)

каолініт можуть траплятися нескомпенсовані зв'язки, невпорядковані структурні елементи, мікродеформації тощо, тобто такі утворення, які можуть мати властивості активних центрів, що впливають на сорбційні властивості зразків. Крім того, під час вивчення процесу каолінізації увагу здебільшого приділяють кристалічним компонентам, тоді як дослідження показали, що у зразках може існувати невелика кількість тонкодисперсних фаз, які не мають кристалічної будови, але можуть сприяти сорбції. До того ж з літературних джерел відомо, що і ємність катіонного обміну, і питома поверхня вивітреного мікрокліну перевершують ці показники для кристалічного мікрокліну та каолініту.

Таким чином, з викладеного можна було прогнозувати підвищену сорбційну властивість лужного каолініту.

Мета даної роботи полягала у вивченні будови вивітрених кристалів мікрокліну та визначенні їхньої сорбційної здатності відносно ^{90}Sr.

Об'єкти та методи досліджень. Досліджено вивітрені кристали мікрокліну розміром 0,5—2 см, виділені з лужного каоліну Глуховецького родовища, які під час вивітрювання зберегли початкову форму, однак втратили притаманну кристалам мікрокліну міцність і набули білого кольору.

Методами досліджень були: оптична мікроскопія, растрова електронна мікроскопія на приладі марки *JEOL JSM*-6490*LV* та рентгенівський фазовий аналіз на приладі ДРОН-4 з використанням фільтрованого CuK_α випромінювання.

Вимірювання β-активності зразків у ході вивчення їхньої сорбційної здатності виконано на бета-радіометрі КРК-1-01А. Калібрували вимірювальну установку за допомогою стандарту (ізотоп ^{90}Sr).

Для порівняльних досліджень використано по п'ять зразків кристалічного мікрокліну, каолініту та вивітреного мікрокліну з Глуховецького родовища. Також підготовлено дві суміші мінералів, що можуть утворюватись на різних стадіях процесу вивітрювання, в яких співвідношення мікрокліну до каолініту становило 1 : 9 та 1 : 4. Для приготування сумішей застосовували фракції <100 мкм.

Результати та їх обговорення. Лужний каолін складений (рис. 1) інтенсивно вивітреними уламками мікрокліну різного розміру (2—3 мм і більше).

Майже всі вони мають широко розвинені односпрямовані в межах уламків тонкосмугасті утворення. Крайові частини уламків мікрокліну, що контактують із тонкодисперсним каолінітом, нерівні, вивітрені. Каолініт також заповнює простір між уламками порід у вигляді цементувального матеріалу. Характерною особливістю мікроклінів є наявність полісинтетичних двійників. Пелітоморфний каолініт місцями заповнює тріщини в уламках мікрокліну та невеликі каверни розміром 0,3 мм. Каолініт ізотропний при схрещених ніколях. Забарвлення каолінітової маси змінюється від безбарвної до слабо бурої. При цьому буре забарвлення каолінітової речовини в основному типове для контактної частини з уламками мікрокліну. У поодиноких випадках в каолініті зафіксовано гострокутні зерна кварцу. На деяких ділянках з ними змішана гідрослюда з включеннями рудних мінералів.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень дають детальнішу картину будови вивітрених кристалів мікрокліну. Вони показали, що досліджуваний зразок є комбінацією декількох характерних фрагментів вивітрених мікроклінів (рис. 2—4). Вірогідніше за все, вивітрені кристали польового шпату (рис. 2) — це мікроклін-мікропертити, у яких спочатку була вилугувана альбітова фаза, через що у кристалах мікрокліну утворилися тріщини, які можуть збільшувати питому поверхню зразків.

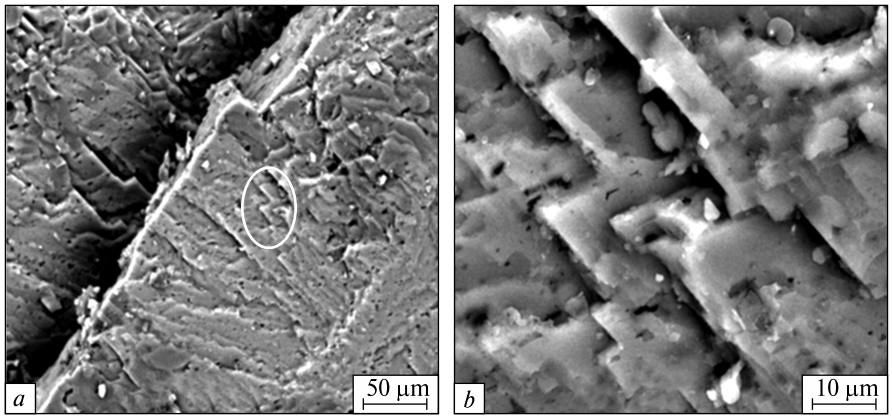

Рис. 2. Мікроклін: *a* — з утвореними внаслідок вивітрювання тріщинами та мікросходинками (зб. 350); *b* — виділений фрагмент мікрокліну (зб. 1900)

Fig. 2. Weathered microcline: *a* — sample fragment (general ×350) with cracks and microsteps; *b* — the selected fragment (its magnification 1900)

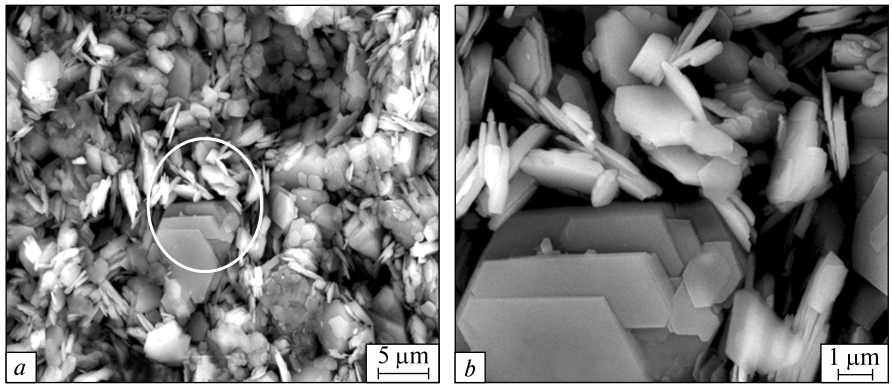

Рис. 3. Зразок з кристалітами мікрокліну: *a* — фрагмент (загальний зб. 3000) в оточенні великої кількості кристалів каолініту, що поєднані по базальних площинах; *b* — виділений фрагмент (зб. 10000)

Fig. 3. a — Sample fragment (general ×3000) with separate microcline crystallites surrounded with the large number of kaolinite crystals, some of which are linked along basal planes; *b* — the selected fragment (magnification 10000)

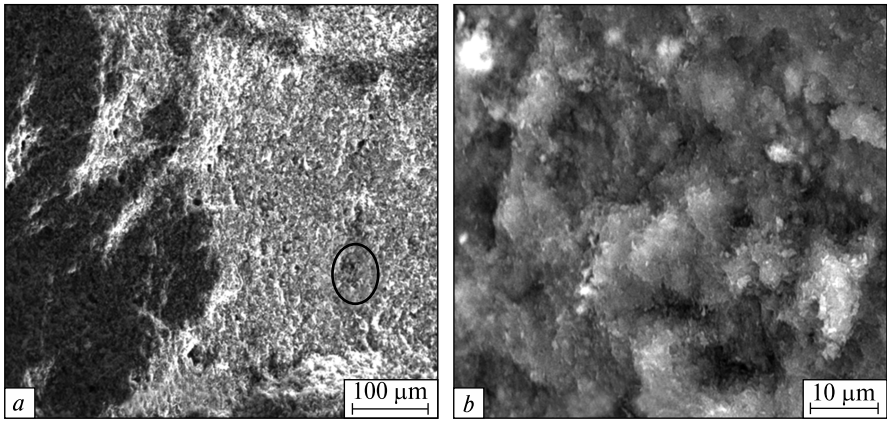

Рис. 4. Вивітрений зразок мікрокліну: *a* — фрагмент (загальний зб. 220), що являє собою тонкодисперсну ізотропну речовину; *b* — виділена ділянка (зб. 2000)

Fig. 4. a — Weathered microcline sample fragment (general ×220), which is a fine-dispersed isotropic substance with non-crystalline zones; *b* — the selected fragment (magnification 2000)

На рис. 3 наведено фрагмент вивітреного мікрокліну, де присутня значна кількість кристалів каолініту, які мають довільну орієнтацію у просторі та поєднані між собою по базальних площинах.

Подібна картина спостерігалась на пізніх стадіях вивітрювання мікрокліну: у більшості випадків окремі кристали можуть бути орієнтовані довільно [9]. Там же відмічається, що у більшості досліджених польовошпатових кристалів як новоутворення встановлено практично тільки каолініт. Тому відносно великий полікристал у центрі рис. 3, розщеплений на окремі пластинки, швидше за все, ілюструє

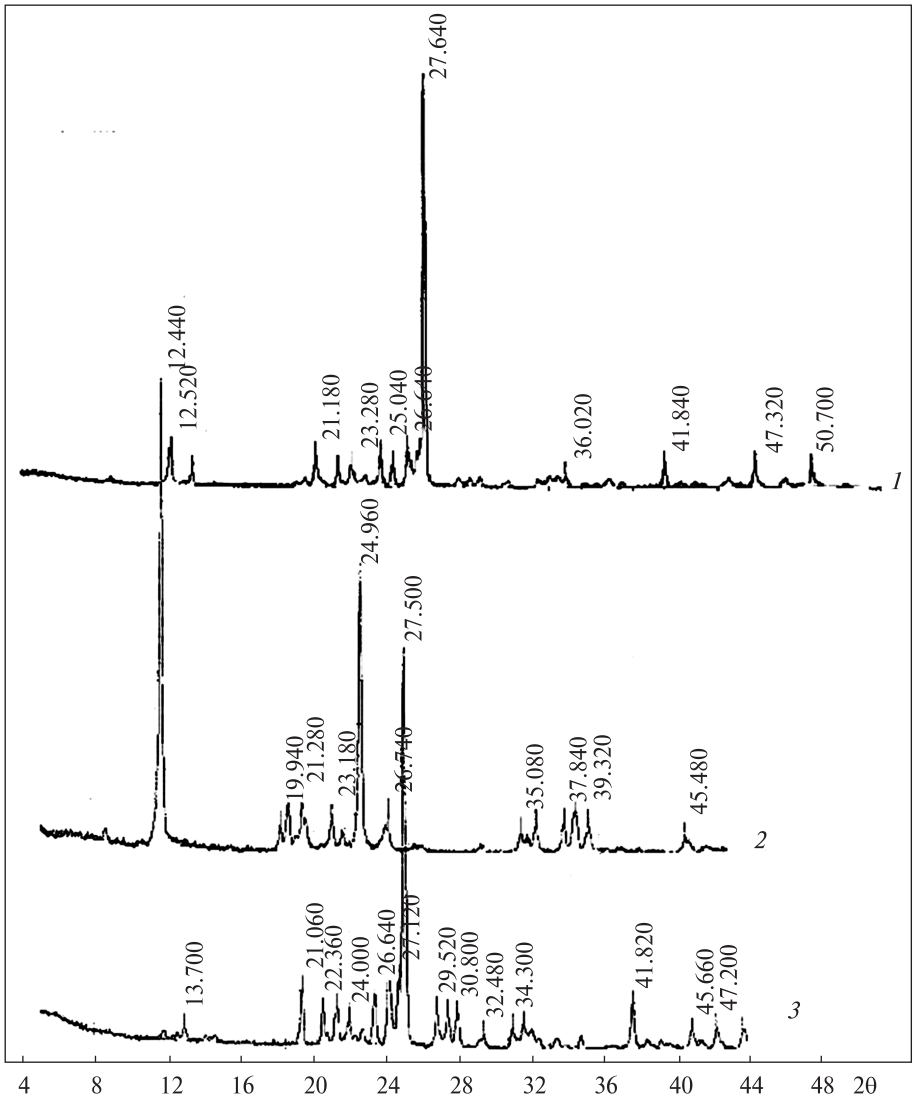

Рис. 5. Дифрактограма: *1* — вивітреного мікрокліну, *2* — каолініту, *3* — мікрокліну
Fig. 5. Diffraction patterns: *1* — weathered microcline, *2*— kaolinite, *3* — microcline

продовження процесу вивітрювання мікроклін-пертиту, з якого повністю вилучено альбіт і утворилися окремі пластинки мікрокліну. На деяких ділянках спостерігається у невеликій кількості тонкодисперсна речовина, відокремлена від новоутворених кристалів, вірогідно, аморфна (рис. 4).

Таблиця 1. **Ємність катіонного обміну та площа питомої поверхні зразків [2]**
Table 1. **Cation exchange capacity and specific surface area of the samples [2]**

Зразок	Ємність катіонного обміну, мг·екв/100 г	Площа питомої поверхні, $м^2/г$
Вивітрений мікроклін	9,0	33,8
Мікроклін	7,5	20,1
Каолініт	5,1	18

Походження цієї ізотропної речовини та її склад підлягають подальшому вивченню, оскільки не варто нехтувати можливістю її впливу на сорбційні властивості лужних каолінів.

Таблиця 2. **Сорбція ^{90}Sr мікрокліном та каолінітом**
Table 2. **Sorption of ^{90}Sr by microcline and kaolinite**

Зразок	Коефіцієнт розподілу, мл/г
Мікроклін (на початковій стадії вивітрювання)	449
Каолініт	357
Вивітрений мікроклін	829
Суміш мікрокліну з каолінітом у співвідношенні 1:9	357
Суміш мікрокліну з каолінітом у співвідношенні 1:4	372

На рис. 5 наведено рентгенівське дослідження зразків вивітреного мікрокліну, каолініту та кристалічного мікрокліну з Глуховецького родовища. На дифрактограмах вивітреного мікрокліну спостерігаються досить вузькі дифракційні рефлекси. Це свідчить про те, що розмір областей когерентного розсіювання (розмір кристалітів) перевищує 70—90 нм [7]. Якщо у такому зразку присутня тонкодисперсна речовина, то вона має аморфну будову і за відсутності характерного "гала" у початкових кутах дифрактограм не перевищує 5—15 % маси.

Як відомо з літературних джерел, вивітрені кристали мікрокліну мають більшу площу питомої поверхні й ємність катіонного обміну, ніж у кристалічного мікрокліну і каолініту (табл. 1). Унаслідок руйнування материнської породи на її поверхні виникають мікродефекти: тріщини, канали, а також уламки, які є джерелом утворення додаткових активних центрів. На цих центрах може відбуватися сорбція радіонуклідів та інших катіонів.

Щоб дослідити сорбційні властивості продуктів вивітрювання мікрокліну було відібрано п'ять зразків. Два з них — польовий шпат (мікроклін) різного ступеня вивітрювання, дві модельні суміші, які теоретично можуть бути утворені на різних стадіях процесу вивітрювання в природних умовах, та каолініт.

Наважки зразків масою 0,1 г заливали розчином нітрату ^{90}Sr на одну добу, потім відфільтровували, після чого вимірювали їх β-активність і розраховували коефіцієнт розподілу. Співвідношення між твердою та рідкою фазою (розчином) складало 1 : 100. Активність початкового розчину сягала 960 Бк/мл. Результати визначення сорбції наведено в табл. 2. З табл. 2 видно, що коефіцієнт розподілу вивітреного мікрокліну значно більший за коефіцієнт розподілу як первинного мінералу — мікрокліну, так і продукту його вивітрювання — каолініту, а також їх штучних сумішей, незалежно від співвідношення вмісту компонентів.

Висновки. Показано, що вивітрені кристали мікрокліну мають складну полікристалічну будову. У полікристалах спостерігаються фрагменти мікрокліну у різних стадіях вивітрювання — від початкового утворення паралельних заглиблень до повного роз'єднання мікрокліну на окремі пластинки. В останньому випадку у зразках є багато кристалів каолініту без певної орієнтації. У деяких зразках наявні зони з тонкодисперсною будовою, які, вірогідно, є рентгеноаморфними утвореннями. Проміжні кристалічні фази методом рентгенівського фазового аналізу не визначені.

Установлено, що вивітрені полікристали мікрокліну мають підвищену сорбційну здатність по відношенню до ^{90}Sr. Це може бути корисним для розширення напрямів використання лужного каоліну і створенні на його основі нових сорбентів.

Автори вдячні В.М. Сливинському — за електронно-мікроскопічні дослідження, та В.Й. Манічеву — за консультації з приводу опису зразків.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Геологический* словарь : В 2-х т. / Х.А. Арсланова, М.Н. Голубчина, А.Д. Искандерова ; Под ред. К.Н. Паффенгольца. — 2-е изд., испр. — М. : Недра, 1978. — Т. 1. — 546 с.
2. *Каолины* Украины. Справ. / Под ред. Ф.Д. Овчаренко. — Киев : Наук. думка, 1987. — 367 с.
3. *Куковский Е.Г.* Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / АН УССР. Ин-т геол. наук. — Киев : Наук. думка, 1966. — 132 с.
4. *Куковский Е.Г.* Превращения слоистых силикатов. — Киев : Наук. думка, 1973. — 103 с.
5. *Милло Ж.* Геология глин : Пер. с франц. М.Е. Каплана / Ред. А.Г. Коссовская. — Л. : Недра, 1968. — 359 с.
6. *Русько Ю.А.* Каолинизация и каолины Украинского щита / АН УССР. Ин-т геохимии и физики минералов. — Киев : Наук. думка, 1976. — 160 с.
7. *Федоренко Ю.Г., Кадошников В.М., Куковский Е.Г.* Особенности субмикроскопической структуры каолинитов с различной упорядоченностью кристаллической структуры // Конституция и свойства минералов. — Киев : Наук. думка, 1975. — Вып. 9. — С. 13—19.
8. *Фекличев В.Г.* Микрокристалломорфологический анализ / Отв. ред. Д.П. Сердюченко. — М. : Наука, 1966. — 200 с.
9. *DeVore G.W.* Surface chemistry of feldspars as an influence on their decomposition products // Clays and Clay Minerals : Proceedings of the Sixth Nat. Conf. on Clays and Clay Miner. — 1959. — P. 26—41. — (Internat. Ser. of Monographs on Earth Sci., Vol. 2).

Надійшла 10.08.2016

REFERENCES

1. Arslanova, H.A., Golubchina, M.N. and Iskanderova, A.D. (1978), *Geology dictionary*, in Paffengolts, K.N. (ed.), in 2th vol., 2th izd., ispr., Nedra, Moscow, Vol. 1, RU, 546 p.
2. Ovcharenko, F.D. (ed.) (1987), *Kaoliny Ukrainy*, Sprav., Nauk. dumka, Kyiv, UA, 367 p.
3. Kukovskiy, E.G. (1966), *Osobennosti stroeniya i fiziko-himicheskie svoystva glinistyh mineralov*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 132 p.
4. Kukovskiy, E.G. (1973), *Prevrashchenie sloistyh silikatov*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 103 p.
5. Myllo, G. (1968), *Geology of clays,* in Kossovskaya A.G. (ed.), Translated by Kaplan, M.E., Nedra, Leningrad, RU, 359 p.
6. Rusko, Yu.A. (1976), *Kaolinizatsia i kaoliny Ukrainskogo shchita*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 160 p.
7. Fedorenko, Yu.G., Kadoshnikov, V.M. and Kukovskiy, E.G. (1975), *Konstitutsiya i svoystva mineralov*, Vyp. 9, Nauk. dumka, Kyiv, UA, pp. 13-19.
8. Feklichev, V.G. (1966), *Mikrokristallomorfologicheskiy analiz*, in Serdyuchenko, D.P. (ed.), Nauka, Moscow, RU, 200 p.
9. DeVore, G.W. (1959), *Clays and Clay Miner.*, *Proc. of the Sixth Nat. Conf. on Clays and Clay Miner., Internat. Ser. of Monographs on Earth Sci.*, Vol. 2, Pergamon, Nueva York, pp. 26-41.

Received 10.08.2016

А.Н. Розко [1], Ю.Г. Федоренко [2]

[1] Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: al.rozko@gmail.com
[2] ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34-а

СТРОЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫВЕТРЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ МИКРОКЛИНА ГЛУХОВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Щелочные каолины Глуховецкого месторождения образовались благодаря малой скорости выветривания калиевых полевых шпатов (микроклин-пертитов) в материнских породах. Изучение выветренных образцов микроклинов из пегматоидных зон месторождения показало, что в кристаллах микроклина постепенно появляются параллельные бороздки, которые на поздних стадиях выветривания расслаивают кристаллы на отдельные пластины, окруженные образовавшимися кристаллами каолинита, не имеющими определенной преимущественной ориентации. В ряде образцов наблюдаются рентгеноаморфные тонкодисперсные образования. Рентгеновский фазовый анализ не дал возможности обнаружить достаточное количество промежуточных кристаллических фаз. Такое строение образцов микроклина показывает, что, по-видимому, он содержит довольно много нескомпенсированных связей, микродефектов и высокодисперсных образований, повышающих его сорбционные характеристики. Как показали опыты, коэффициенты распределения ^{90}Sr для выветренного микроклина в 2—3 раза превышают этот показатель для каолинита и первичного микроклина.

Ключевые слова: выветривание, сорбция, щелочные каолины, полевой шпат, микроклин, каолинит.

A.M. Rozko [1], Yu.G. Fedorenko [2]

[1] M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: al.rozko@gmail.com
[2] SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680

STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF WEATHERED MICROCLINE CRYSTALS FROM GLUKHOVETSKY DEPOSIT

The Glukhovetsky alkaline kaolins were formed as a result of slow weathering of potash feldspars (microcline-pertites) in the mother rock. Examination of the weathered microcline samples from the deposit's pegmatoid zones has shown the gradual development of parallel striations, which at later stages of weathering cause foliation of the crystals into separate blades surrounded by newly formed kaolin crystals, having no certain preferred orientation. A series of samples contains roentgen-amorphous fine-dispersed formations. The presence of the sufficient number of intermediate crystalline phases during the weathering was not detected by X-ray phase analysis. Such structure of the microcline samples indicates that they apparently contain the sufficient number of uncompensated bonds, micro-defects and finely dispersed formations which increase their sorption properties. The experiments showed that the distribution coefficients of ^{90}Sr for the weathered microcline are 2—3 times higher than those for kaolinite and primary microcline.

Keywords: weathered, sorption, alkaline kaolins, feldspars, microcline, kaolins.