

JUG. 6.2.3.91.1532

VZNIK SYNTETICKÝCH ÍLOVÝCH MINERÁLOV Z KREMIČITO-HLINITÝCH SFÉROIDOV ZA HYDROTERMÁLNYCH PODMIENOK

(11 obr. a tab. v texte)

LADISLAV ŠTEVULA — JÁN PETROVIČ — MÁRIA KUBRANOVÁ*

Образование синтетическо-глинистых минералов из силикатоалюминиевых сфероидов при гидротермальных условиях

Силикатоалюминиевые сфероиды содержащие 30, 37, 50 и 60 % Al_2O_3 подверглись воздействию гидротермального процесса в течении 2, 7 и 14 дней при температуре 350 °C. Состав фаз продуктов гидротермального процесса исследовался с помощью рентгеновской дифракции, электронной и стереоэлектронной микроскопии и также дифференциально-термического анализа. Было определено, что на основании молярного отношения C/A в применяемых сфероидов образуются глинистые минералы монтмориллонит, каолинит, часто с примесью пиррофилита и гидралсита.

The formation of synthetic clay minerals from silica-alumina spheroids under hydrothermal conditions

Silica-alumina spheroids containing 30, 37, 50 and 60 % Al_2O_3 were subjected to hydrothermal treatment at 350 °C for 2, 7 and 14 days. The phase composition of the products of the hydrothermal process was studied by means of X-ray diffraction, electron and stereoelectron microscopy and by differential thermal analysis. It has been found that, according to the mole ratio S/A in the spheroids, the clay minerals montmorillonite and kaolinite, possibly with an admixture of pyrophyllite and hydralsite were formed.

Pri hydrotermálnej syntéze alumosilikáthdrátov možno použiť rozličný východiskový materiál, napr. mechanické zmesi kysličníkov, koprecipitované kremičito-hlinité gély, príp. produkty ich tepelného spracovania v kryštalickom alebo sklovitom stave, dehydroxylované, resp. pri vyšších teplotách vypálené ílovité minerály ap.

V práci sa sleduje vplyv sféroidizovaného kremičito-hlinitého materiálu na fázové zloženie konečného produktu v porovnaní s východiskovým kryštalickým materiálom pripraveným z koprecipitovaných kremičito-hlinitých gélov.

* Ing. Ladislav Števula, CSc., Ing. Ján Petrovič, CSc., Ing. Mária Kubranová, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta, 809 34 Bratislava.

Hydrotermálnu syntézu ílovitých minerálov v sústave $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ z rozličných východiskových materiálov obsérne uvádza R. Roy — E. F. Osborn (1954), R. M. Carr — W. S. Fyfe (1960) a i. Poznatky o vzniku ílových minerálov zhŕňajú L. L. Ames — L. B. Sand (1958), W. T. Granquist — G. W. Hoffman — R. C. Boteler (1972), M. Koizumi — R. Roy (1959), W. H. Huang — W. D. Keller (1973), B. Scott — T. G. Carruthers (1969), J. A. Kittrick (1969) a i.

Vznikom a vlastnosťami ílových minerálov sa zaoberá napr. J. Konta (1957), I. Kraus — I. Horváth — E. Dobra (1971), M. Harman (1969), F. V. Čuchrov — B. Zvjagin — E. S. Rudnickaja — L. P. Ermilova (1966), R. E. Grim (1968), G. J. Churchman — R. M. Carr (1972), W. A. Deer — R. A. Howie — J. Zussman (1962), H. G. F. Winkler (1967), C. V. Jeans (1971), N. N. Kruglickij — I. I. Marcin — F. D. Ovčarenko — S. P. Ničiporenko (1965), C. D. Curtis — D. A. Spears (1971) a i.

Hydrotermálnou kaolinizáciou vulkanického skla a popola, ktorých podstatnými zložkami sú kyslíčnik kremičitý a kyslíčnik hlinitý, sa zaoberá napr. W. D. Keller (1963) a S. Aomine — K. Wada (1962).

Experimentálna časť

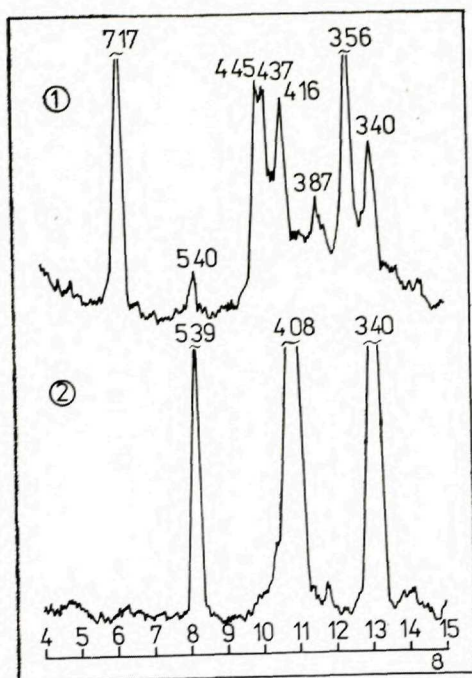
Kremičito-hlinitý materiál s obsahom 30, 37, 50 a 60 % Al_2O_3 sa pripravil vykryštalizovaním koprecipitovaných kremičito-hlinitých gélov pri teplote 1600 °C. Na sféroidizáciu sa použil kryštalický materiál s čiastočkami rozmerov maximálne 40 μm , ktoré vo svietiplynovo-kyslíkovom plameni upraveného horáka sféroidizovali (L. Števula — M. Pisárčik — J. Čorba 1975). Suspenzie sféroidov sa v redestilovanej vode podrobili v platinových téglkoch hydrotermálnemu procesu pri teplote 350 °C (165 atm) počas 2, 7 a 14 dní. Na porovnanie sa rovnakým spôsobom spracoval kryštalický materiál, ako aj mulit, metahalloyzit Michalovce (frakcia do 10 μm), montmorillonit (Belle Fourche) a kaolinit (Sedlec).

Kryštalochemické fázové zloženie, morfológia a tepelné premeny produktov hydrotermálneho procesu sa sledovali rtg. difraktografom fy Phillips, elektrónovým mikroskopom Tesla BS-242, rastrovacím elektrónovým mikroskopom Cambridge a derivatografom MOM (systém F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey, vzostup teploty 10 °C za min.).

Výsledky

Vplyv stupňa usporiadania kryštálovej štruktúry východiskového kryštalického a sféroidizovaného materiálu na fázové zloženie produktov sa sledoval na vzorkách, ktoré sa podrobili hydrotermálnemu procesu počas 2 dní. Z použitých materiálov reagujú za daných podmienok len sféroidy, kým kryštalický materiál sa prakticky nemení, resp. reaguje len v nepatrnej miere. Ako príklad možno uviesť rtg. difrakčné záznamy kryštalického a sféroidizovaného kremičito-hlinitého materiálu s obsahom 50 % Al_2O_3 (obr. 1).

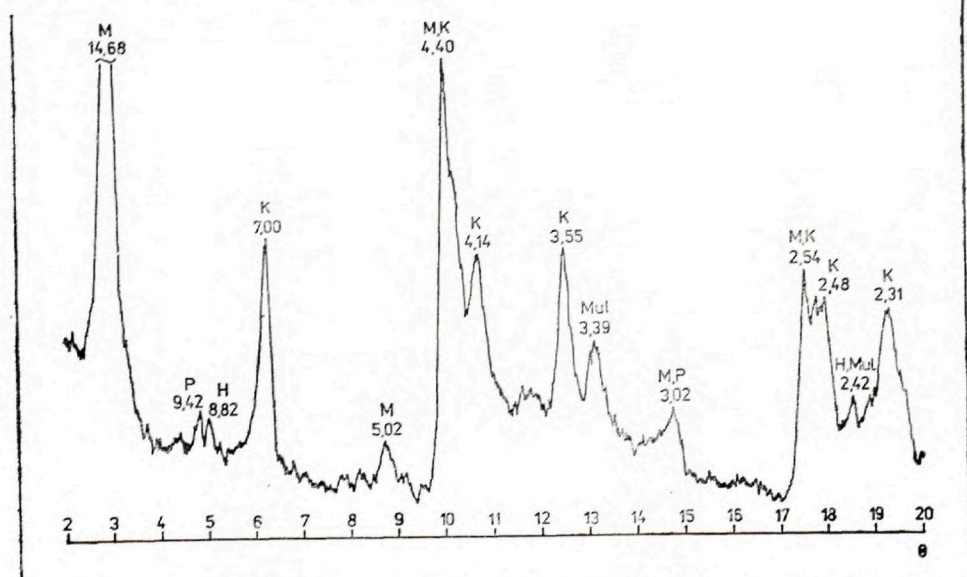
Z rtg. difrakčných záznamov (obr. 2) vychodí, že zo sféroidov s obsahom 30 % Al_2O_3 vzniká za hydrotermálnych podmienok počas 7 a 14 dní prevažne montmorillonit a kaolinit s nepatrným podielom pyrofylitu a hydralsitu.



Zo sféroidov s obsahom 37 % Al_2O_3 vzniká po 7 dňoch výlučne montmorillonitická fáza s bazálnym reflexom 14,6 Å (obr. 3). Orientovaný preparát pripravený z najjemnejšieho podielu produktu má bazálnu čiaru 15,2 Å. Po nasýtení preparátu etylénglykolom došlo k posunu bazálnej čiary na 17,6 Å za súčasného vzniku čiary druhého poriadku s hodnotou 8,64 Å. V časovom

Obr. 1. Rtg. difrakčný záznam sféroidov SiO_2 a 50 % Al_2O_3 ¹ a kryštalického materiálu rovnakého zloženia² po hydrotermálnom procese (350 °C 7 dní)

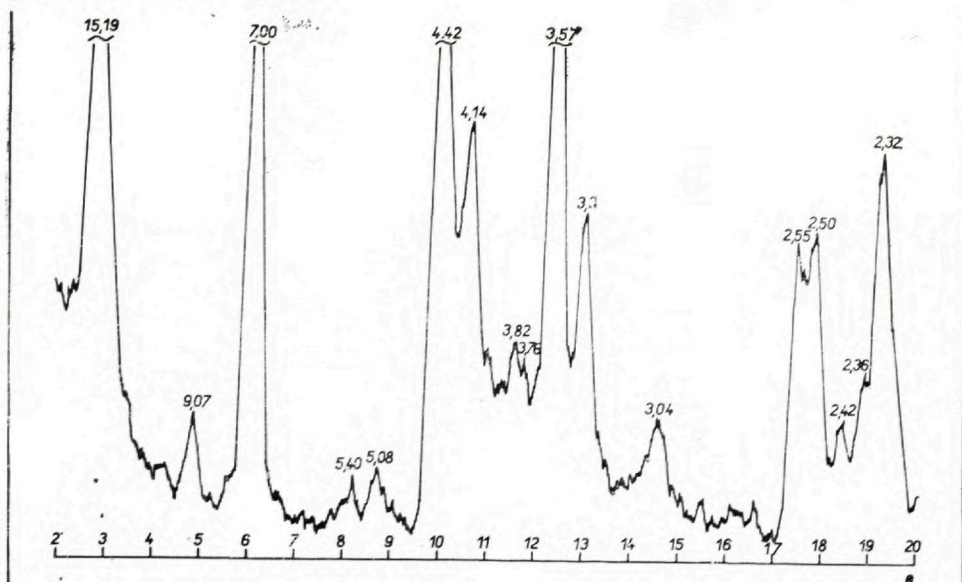
Fig. 1. X-ray diffraction diagram of SiO_2 spheroids with 50 % Al_2O_3 ¹ and crystalline material of the same compositions² after hydrothermal treatment (350 °C, 7 days)



Obr. 2. Rtg. difrakčný záznam sféroidov SiO_2 a 30 % Al_2O_3 po hydrotermálnom procese (350 °C 7 dní) (M — montmorillonit, K — kaolinit, H — hydralsit, P — pyrophyllit, Mul. — mullit)

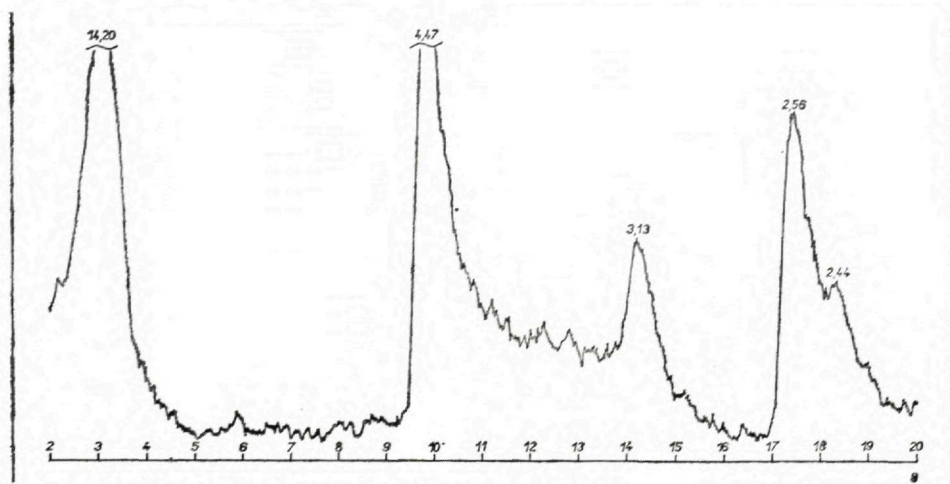
Fig. 2. X-ray diffraction diagram of SiO_2 spheroids with 30 % Al_2O_3 after hydrothermal treatment (350 °C, 7 days) (M — montmorillonite, K — kaolinite, H — hydralsite, P — pyrophyllite, Mul. — mullite)

intervale 14 dní vzniká v reakčnom produkte okrem montmorillonitu aj malý podiel kaolinitu.



Obr. 3. Rtg. difrakčný záznam sféroidov SiO_2 a 50 % Al_2O_3 po hydrotermálnom procese (350 °C 7 dní)

Fig. 3. X-ray diffraction diagram of SiO_2 spheroids with 50 % Al_2O_3 after hydrothermal treatment (350 °C, 7 days)



Obr. 4. Rtg. difrakčný záznam sféroidov s 37 % Al_2O_3 po hydrotermálnom procese (350 °C 7 dní)

Fig. 4. X-ray diffraction diagram of spheroids with 37 % Al_2O_3 after hydrothermal treatment (350 °C, 7 days)

Z kremičito-hlinitých sféroidov s obsahom 50 % Al_2O_3 vzniká v obidvoch časových intervaloch montmorillonit, kaolinit a hydralsit, ktorý možno identifikovať podľa čiar 8,99 Å, resp. 9,07 Å (obr. 4).

Zo sféroidov s obsahom 60 % Al_2O_3 vzniká za rovnakých podmienok výlučne kaolinitická fáza. Časť sféroidov sa nemení, príp. za hydrotermálnych podmienok kryštalizuje na mulit.

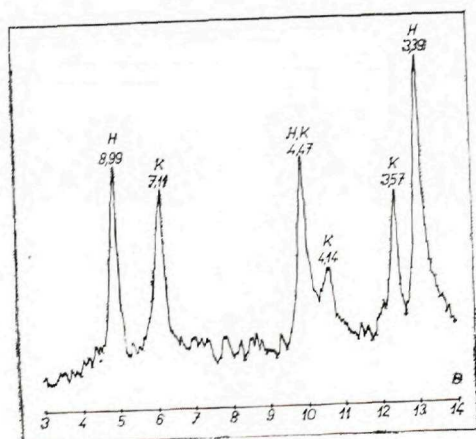
Zo sféroidizovaného mulitu vzniká v obidvoch časových intervaloch hydrotermálneho procesu kaolinitická fáza, avšak s čiarami menej intenzívnymi ako pri predchádzajúcej vzorke.

Z prírodných ílových minerálov dochádza v metahalloyzite (Michalovce) k fázovej premene na hydralsit a kaolinit (obr. 5). Kaolinit a montmorillonit sa za hydrotermálnych podmienok prakticky nemenia.

Z morfológického hľadiska produkty vzniknuté premenou sféroidov s obsahom 50 % Al_2O_3 (7 dní) pozostávajú z polydisperzných čiaščiek alebo ich zhľukov. Lupienky a doštičky výrazne charakterizujú montmorillonitickú, resp. kaolinitickú fázu. Niektoré útvary majú neurčité obrysy, typické pre minerály identifikované podľa rtg. difrakčných záznamov. Platí to najmä o vzorkách s prevahou montmorillonitickej fázy. Latkovité útvary môžu prislúchať nepatrnému podielu montmorillonitickeho minerálu, príp. hydralsitu (obr. 6). Značný podiel polyedrických čiaščiek má rozličný stupeň dokonalosti kryštálových hrán, ktoré sú väčšinou málo členité a majú priesvitné okraje šupinkovitého vzhľadu. Na niektorých miestach vidieť útvary v podobe zdvojených tyčínok, ktoré však môžu byť trubičkami. Časť sféroidov sa nemení, príp. čiastočne alebo úplne kryštalizuje na mulit s jeho typickou morfológiou.

Po 14 dňoch hydrotermálneho procesu nedochádza vo vyššie uvedenej vzorke k podstatným zmenám v morfológii produktu.

Pri niektorých štandardných vzorkách prírodného montmorillonitu vidieť iba nepatrný podiel latkovitých, príp. tyčinkovitých útvarov. Zo sféroidov s obsahom 37 % Al_2O_3 vzniká po 7 dňoch výlučne montmorillonitická fáza, v ktorej (obr. 7) podiel latkovitých čiaščiek je značný, podobne ako pri syntetickom beidellite, pri ktorého syntéze sa však vychádzalo z materiálu obsahujúceho Na_2O (M. Koizumi — R. Roy 1959). Ešte výraznejší je podiel latkovitých útvarov v tejto vzorke po 14 dňoch hydrotermálneho procesu (obr. 8). Je pravdepodobné, že vytváranie relatívne dlhých latiek alebo podlhovastých útvarov ovplyvňujú skôr podmienky hydrotermálneho procesu, príp. charakter východiskového materiálu. Sporadicky badať aj priesvitné

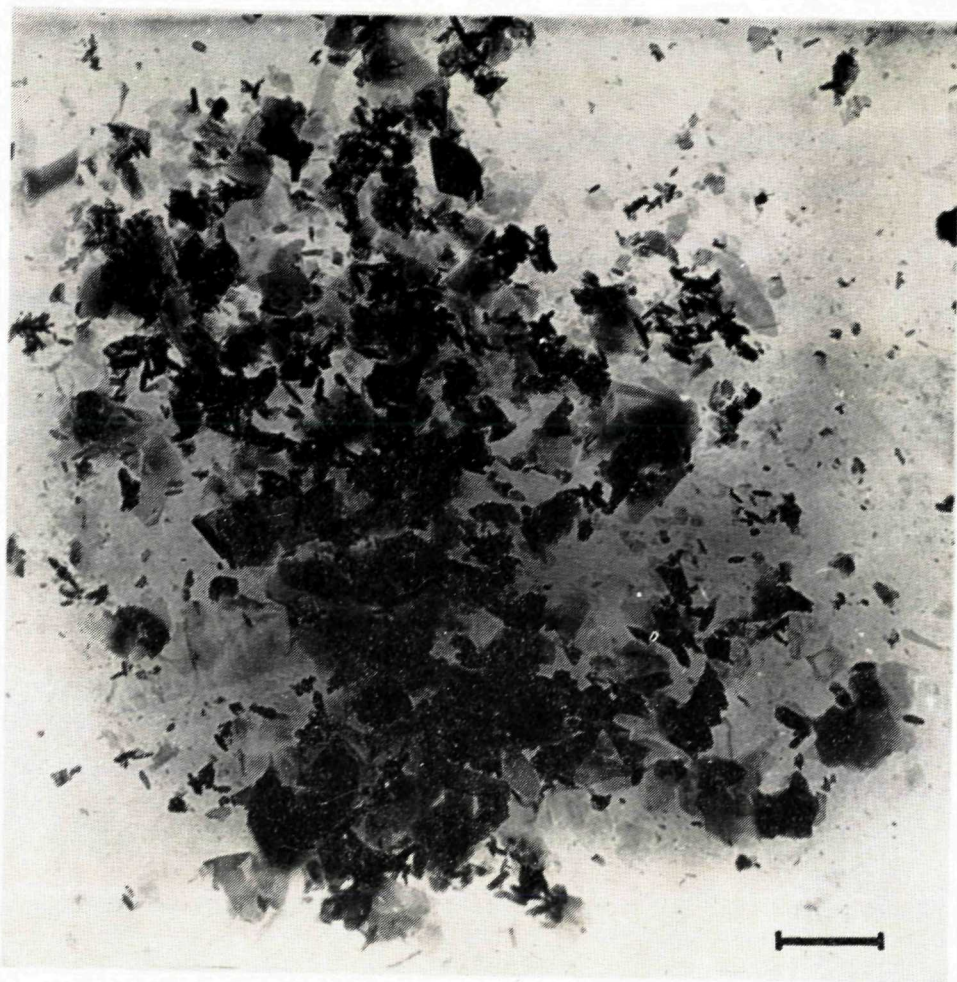


Obr. 5. Rtg. difrakčný záznam metahalloyzitu Michalovce po hydrotermálnom procese (350 °C 7 dní) (H — hydralsit, K — kaolinit)

Fig. 5. X-ray diffraction diagram of metahalloysite Michalovce after hydrothermal treatment (350 °C, 7 days) (H — hydralsite, K — kaolinite)

doštičky kaolinickej fázy.

Vzorka pôvodného metahalloyzitu Michalovce sa skladá zo zhlukov čiaštičiek s nevyhranenu morfológiu hexagónom podobných útvarov s členitými okrajmi, ktoré väčšinou dobre prepúšťajú elektróny. Vzorka okrem typických trubičkovitých útvarov obsahuje malý podiel hrubších tyčíniek a pomerne veľké okrúhle a celistvé zrná podobné cristobalitu, resp. alofánu. Oveľa vyhranenejšie sú útvary metahalloyzitu po hydrotermálnom procese (7 dní). Na obr. 9 vidieť mozaikovú mikroštruktúru hexagonálnych doštičiek kaolinitu, ktoré sú izolované alebo v zhlukoch. Široké latky s rozličným stupňom priepustnosti patria



Obr. 6. Sféroidy SiO_2 a 50 % Al_2O_3 po hydrotermálnom procese (350°C 7 dní). Snímka elektrónovým mikroskopom

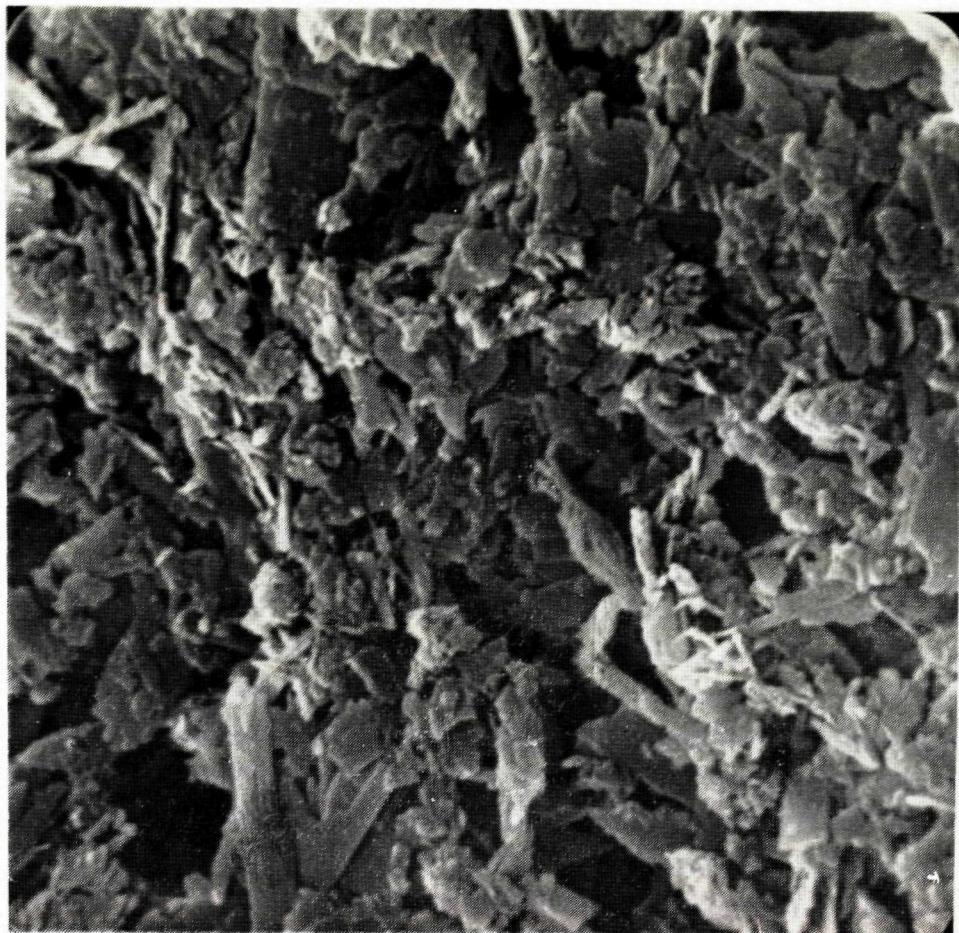
Fig. 6. SiO_2 spheroids with 50 % Al_2O_3 after hydrothermal treatment (350°C , 7 days). Electron micrograph

hydralsitu.

Fázové zloženie a morfológia produktov hydrotermálneho procesu použitých materiálov sú uvedené v tab. 1.

Krivky DTA produktov po 7 dňoch hydrotermálneho procesu možno charakterizovať takto:

Krivka DTA produktu vzniknutého premenou sféroidov SiO_2 s obsahom 30 % Al_2O_3 je celkovo typická pre kaolinitickú fázu, i keď teplotné maximum endotermnej výchylky pri 540 °C, príp. jej tvar vykazuje nepatrné zmeny v porovnaní so štandardom, pretože je prítomný istý podiel montmorillonitickej



Obr. 7. Sféroidy SiO_2 a 37 % Al_2O_3 po hydrotermálnom procese (350 °C 7 dní). Snímka rastrovacím elektrónovým mikroskopom. Úsečka na snímke zodpovedá dĺžke 1 μm

Fig. 7. SiO_2 spheroids with 37 % Al_2O_3 after hydrothermal treatment (350 °C, 7 days). Scanning electron micrograph. Length of abscissa in figure corresponds to 1 μm

fázy (obr. 10). Dvojitá endotermná výchylka v okolí 180 °C značí prítomnosť montmorillonitickej fázy, ktorá sa prejavuje aj náznakom endotermnej výchylky v okolí 700 °C. Z priebehu krivky DTA je zrejmä prevaha kaolinitickej fázy najmä pre intenzívnu exotermnú výchylku v okolí 985 °C.

Krivka DTA produktu hydrotermálnej premeny sféroidov s obsahom 37 % Al_2O_3 sa výrazne odlišuje od predchádzajúcej (obr. 11). Výraznejšia je endotermná výchylka v okolí 180 °C a zmenšila sa endotermná výchylka v okolí 540 °C, ktorá zrejme patrí kaolinitickej fáze, i keď je táto fáza podľa rtg. difrakčného záznamu prítomná aspoň v stopovom množstve. Naproti tomu



Obr. 8. Sféroidy SiO_2 s 37 % Al_2O_3 po hydrotermálnom procese (350 °C 14 dní). Snímka elektrónovým mikroskopom

Fig. 8. SiO_2 spheroids with 37 % Al_2O_3 after hydrothermal treatment (350 °C, 14 days). Electron micrograph

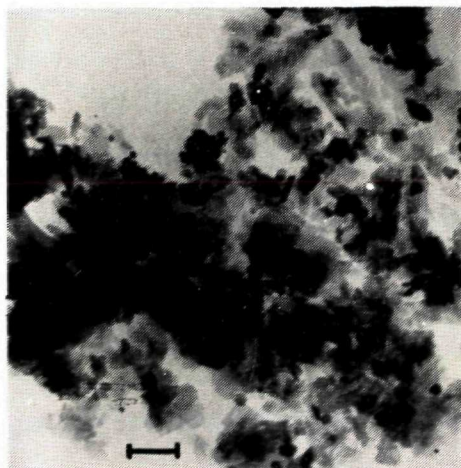
Fázové zloženie a morfológia reakčných produktov hydrotermálneho procesu použitých východiskových materiálov

Phase composition and morphology of the reaction products after hydrothermal treatment of the starting materials

Tab. 1

Materiály použité na hydrotermálny proces	Reakčné produkty hydrotermálneho procesu	
	fázové zloženie	morfológia
sféroidy 70 % SiO_2 + 30 % Al_2O_3	montmorillonit, kaolinit, pyrofylit, hydralsit, vykryštalizované sféroidy mulit, cristobalit)	lupienky, doštičky, tyčinky a latky nejednotných rozmerov, nevýrazné členité útvary
sféroidy 63 % SiO_2 + 37 % Al_2O_3	montmorillonit	polyedrické tabuľky, doštičky a latky s členitými okrajmi rôznych veľkostí a hrúbok, úlomky reakčného produktu
sféroidy 50 % SiO_2 + 50 % Al_2O_3	montmorillonit, kaolinit, hydralsit, resp. pyrofylit (výrazné čiary v porovnaní s reakčným produktom sféroidov SiO_2 s 30 % Al_2O_3)	pokročilá korózia sféroidov s novotvarmi na povrchu zrn, reakčné produkty priesvitné, hexagónom podobné doštičky
sféroidy 40 % SiO_2 + 60 % Al_2O_3	kaolinit (časť sféroidov kryštalizuje na mulit a cristobalit)	tenké, hexagónom podobné doštičky a ohnuté izometrické útvary mulitu
sféroidizovaný mulit	kaolinit (menšia intenzita čiar, mulit a cristobalit)	priesvitné doštičky reakčného produktu a značne korodovaný východiskový materiál
metahalloyzit Michalovce	hydralsit, kaolinit	latkovité útvary, hexagonálne doštičky, anhedrálne oblé, nepriesvitné zrná cristobalitu, resp. alofánu
kaolinit Sedlec	nemení sa	výrazné, typicky ohraničené hexagonálne doštičky
montmorillonit Belle Fourche	nemení sa	výraznejšie lupienky, priesvitné gélovité čiastočky, nepriehľadné lístočky, zhluky rôznych nepravidelných útvarov

endotermná výchylka v blízkosti 700 °C je intenzívna a charakterizuje montmorillonitickú fázu. Exotermná výchylka spojená s mulitizáciou sa nachádza v okolí 1085 °C.



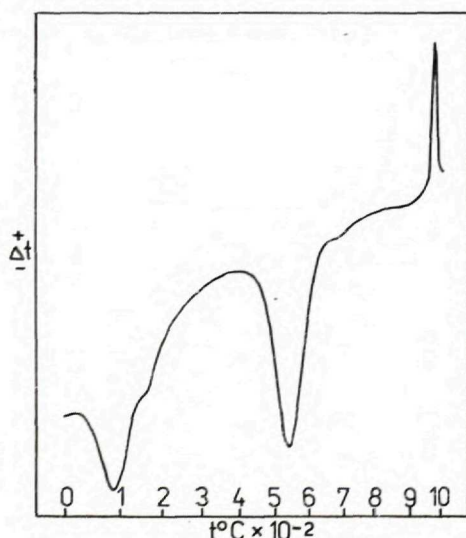
Obr. 9. Metahalloyzit Michalovce po hydrotermálnom procese (350 °C 7 dní). Snímka elektrónovým mikroskopom. Úsečky na snímkach el. mikroskopom č. 6, 8 a 9 zodpovedajú dĺžke 1 μ m.

Fig. 9. Metahalloysite from Michalovce after hydrothermal process (350 °C 7 days). Photo by electron microscope on photographs No. 6, 8 and 9 correspond to 1 μ m

Z krivky DTA produktu vzniknutého hydrotermálnou premenou kremičitohlinitých sféroidov s obsahom 50 % Al_2O_3 je zrejmé, že na fázovom zložení produktu sa výrazne zúčastňuje kaolinitická fáza. Prítomnosť montmorillonitovej fázy indikujú malé endotermné výchylky v okolí 180 °C a 700 °C podobne ako pri produkte sféroidov s obsahom 30 % Al_2O_3 .

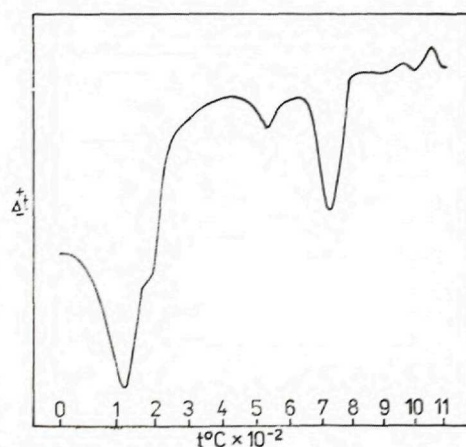
Zo sféroidov s obsahom 50 % Al_2O_3 vzniká ako reakčný produkt kaolinitická fáza s charakteristickým profilom krivky DTA.

Krivka DTA reakčného produktu sféroidizovaného mulitu má priebeh vcelku



Obr. 10. Krivka DTA sféroidov SiO_2 s 30 % Al_2O_3 po hydrotermálnom procese (350 °C 7 dní)

Fig. 10. DTA curve of spheroides SiO_2 with 30 % Al_2O_3 after hydrothermal treatment (350 °C, 7 days)



Obr. 11. Krivka DTA sféroidov SiO_2 s 37 % po hydrotermálnom procese (350 °C 7 dní)

Fig. 11. DTA curve of spheroids SiO_2 with 37 % Al_2O_3 after hydrothermal treatment (350 °C, 7 days)

zhodný s predchádzajúcim. Rozdiel je len v intenzite výchyliek.

Krivky DTA reakčných produktov po 14 dňoch hydrotermálneho procesu sa od predchádzajúcich podstatne odlišujú.

Analýza výsledkov

Podľa R. Roya — E. F. Osborna (1954) vzniká hydralsit rozkladom kaolinitu. Za podmienok našich pokusov vzniká hydralsit spoločne s kaolinitom z metahalloyzitu Michalovce. Čiara 8,99 Å, nachádzajúca sa na väčšine rtg. difrakčných záznamov, patrí hydralsitu, ktorý vzniká štrukturálnou premenou (neoformáciou) sféroidov ako intermediárna fáza pravdepodobne pri tvorbe pyrofylitu. Z termodynamického hľadiska je halloyzit v porovnaní s kaolinitom menej stály. Preto skôr možno predpokladať vznik kaolinitu z halloyzitu. Niektorí autori, napr. Čuchrov et al. (1966), však uvádzajú možnosť vzniku halloyzitu z kaolinitu.

Napriek tomu, že pyrofylit a hydralsit reprezentujú — ako to vyplýva z lineárnej intenzity difrakčných čiar 9,4 Å, resp. 8,8 Å — len malý podiel vo fázovom zložení produktov, možno tieto fázy na rtg. difrakčných záznamoch zreteľne rozlíšiť. To je výhodné v prípadoch, keď je čiara pyrofylitu 3,02—3,07 Å za súčasnej prítomnosti montmorillonitu značne difúzna, prípadne keď interpretácia čiar hydralsitu v okolí 13θ je vylúčená pre koincidenciu s čiarou mulitickej fázy, ktorá môže byť prítomná, ak časť sféroidov za daných hydrotermálnych podmienok nezreagovala.

Bazálna čiara montmorillonitu, ktorý vzniká premenou sféroidov SiO_2 s obsahom 37 % Al_2O_3 , má hodnotu 15,2 Å. Na charakter bazálnej čiar vplyva zaiste aj disperzita reakčného produktu (R. Tetttenhorst — H. E. Robertson 1973). Ak sa porovná zloženie východiskového materiálu a beidellitu, v ktorom je podľa A. H. Weir — R. Greene — Kellyho (1962) značný podiel hliníkových iónov v tetraedrickej koordinácii, možno reakčný produkt hydrotermálnej premeny sféroidov pokladať za beidellitický montmorillonit. Túto interpretáciu podporuje aj profil krivky DTA, najmä nezvyčajný pomer výchyliek pri 540 °C a 710 °C. Poloha exotermnej výchylky závisí od fázového zloženia produktov. Ukázalo sa, že vo väčšine prípadov na detailnú interpretáciu kriviek DTA nemožno použiť údaje z literatúry.

Vznik kaolinitickej fázy zo sféroidov SiO_2 s obsahom 37 % Al_2O_3 po 14 dňoch hydrotermálneho procesu možno vysvetliť tým, že v dôsledku väčšej rýchlosti rozpúšťania kyslíčnika kremičitého vzniká reakčný produkt s vyšším mólovým pomerom S/A (7 dní), kým v dlhšom časovom intervale (14 dní) vchádza do roztoku väčší podiel kyslíčnika hlinitého, čím sa mólový pomer S/A reakčného produktu znižuje. Na fázové zloženie produktu vplyva zaiste aj merný povrch sféroidov, ktorý je závislý od granulometrického zloženia východiskového materiálu.

Exaktná identifikácia tyčinkovitých a vláknitých útvarov jednotlivých fáz reakčných produktov je možná iba pomocou elektrónovej difrakcie. Pri interpretácii ich morfológie je prijateľné tvrdenie autorov A. Mathieura — Sicauda — J. Meringa — I. Perrina — Bonnet (1951) a S. Hénina — J. Esquevina — S. Caillera (1954), podľa ktorých v mineráloch so štruktúrou blízkou montmorillonitu tvar čiastočiek značne závisí od vymeniteľného katiónu, resp. od skrútenia sa kryštálov okolo osí *a*.

Záver

Zistilo sa, že premenou kremičito-hlinitých sféroidov s rozličným obsahom Al_2O_3 vo vodnej suspenzii za hydrotermálnych podmienok pri teplote 350°C vznikajú väčšinou zmesi syntetických ílových minerálov — montmorillonitu a kaolinitu s podielom pyrofylitu, príp. hydralsitu. Zo sféroidov s obsahom 37% Al_2O_3 vzniká po 7 dňoch hydrotermálneho procesu montmorillonit. Z meta-halloyzitu Michalovce vzniká hydrotermálnou premenou kaolinit a hydralsit, ktorý je pravdepodobne prechodnou fázou vznikajúcou pri tvorbe pyrofylitu. Výrazne sa prejavil vplyv stupňa usporiadania kryštálovej štruktúry východiskového materiálu na fázové zloženie reakčného produktu hydrotermálneho procesu.

Doručené 5. XII. 1975

Odporučil V. Radzo

LITERATÚRA

- Ames, L. L. — Sand, L. B. 1958: Factors effecting maximum hydrothermal stability in montmorillonites. *Amer. Mineralogist* (Washington), 43, p. 641—648.
- Aomine, S. — Wada, K. 1962: Differential weathering of volcanic ash and pumice, resulting in formation of hydrated halloysite. *Amer. Mineralogist* (Washington), 47, p. 1024—1048.
- Carr, R. M. — Fyfe, W. S. 1960: Synthesis fields of some aluminium silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 21, p. 99—109.
- Curtis, C. D. — Spears, D. A. 1971: Diagenetic development of kaolinite. *Clays Clay Miner.* (Oxford — New York), 19, No. 4, p. 219—227.
- Čuchrov, F. V. — Zvjagin, B. B. — Rudnickaja, E. S. — Ermilova, L. P. 1966: O prírode i genezise galluazitov. *Izv. AN SSSR, seriya geol.* No. 5, s. 3—20.
- Deer, W. A. — Howie, R. A. — Zussman, J. 1962: *Rock forming minerals*, 3. London. Longmans, 270 p.
- Granquist, W. T. — Hoffman, G. W. — Boteler, R. C. 1972: Clay mineral synthesis — III. Rapid hydrothermal crystallization of an aluminian smectite. *Clays Clay Miner.* (Oxford — New York), 20, No. 5, p. 323—329.
- Grim, R. E. 1968: *Clay Mineralogy*. 2. ed. New York, Mc Graw-Hill, 596 p.
- Harman, M. 1969: Die selektive Löslichkeit als neue Methode zur Identifizierung des Allophans unter dem Elektronenmikroskop. *Geol. zbor. Slov. akad. vied, Bratislava* 20, 1, s. 153—162.
- Hénin, S. — Esquevin, J. — Caillière, S. 1954: Sur la fibrosite de certains minéraux de nature montmorillonitique. *Bull. Soc. franc. Minér. Crist.* (Paris), 77, p. 491—499.
- Huang, W. H. — Keller, W. D. 1973: New stability diagrams of some phyllosilicates in the SiO_2 — Al_2O_3 — K_2O — H_2O system. *Clays Clay Miner.* (Oxford — New York), 21, No. 5, p. 331—336.
- Churchman, G. J. — Carr, R. M. 1972: Stability fields of hydration states of an halloysite. *Amer. Mineralogist* (Washington), 57, p. 914—923.
- Jans, C. V. 1971: The neoformation of clay minerals in brackish and marine environments. *Clay Miner.* (Oxford — Edinburgh), 9, No. 2, p. 209—217.
- Keller, W. D. 1963: Hydrothermal kaolinization (endellitization) of volcanic glassy rock. *Clays Clay Miner. Proceedings Tenth Nat. Conference* (New York), 10, p. 333—343.
- Kittrick, J. A. 1969: Soil minerals in the Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O system and a theory of their formation. *Clays Clay Miner.* (Oxford — New York), 17, No. 3, p. 157—167.
- Koizumi, M. — Roy, R. 1959: Synthetic montmorillonoids with variable exchange capacity. *Amer. Mineralogist* (Washington), 44, p. 788—805.
- Konta, J. 1957: *Jílové minerály Československa*. Praha. Nakl. ČSAV, 319 s.

- Kraus, I. — Horváth, I. — Dobra, E. 1971: Ložiská ílových surovín na Slovensku. *Mineralia slov.*, 3, 12—13, s. 525—550.
- Kruglickij, N. N. — Marcin, I. I. — Ovčarenko, F. D. — Ničiporenko, S. P. 1965: Osobennosti obrazovaniya koagulacionnyh struktur v dispersijach glinistych mineralov posle avtoklavnoj obrabotki. *Doklady AN SSSR (Moskva)*, 164, No. 6, s. 1351—1354.
- Mathieu-Sicaud, A. — Mering, J. — Perrin-Bonnet, I. 1951: Étude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. *Bull. Soc. franc. Minér. Crist. (Paris)*, 74, p. 439—455.
- Roy, R. — Osborn, E. F. 1954: The system Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O . *Amer. Mineralogist (Washington)*, 39, p. 853—885.
- Scott, B. — Carruthers, T. G. 1969: Hydrothermal reactions and crystallographic relationships found during the reactive hot pressing of kaolinites. *Clay Miner. (Oxford — Edinburgh)*, 8, No. 1, p. 21—28.
- Števíla, L. — Pisárčík, M. — Čorba, J. 1975: Sfěroidizácia práškovitého alfa- Al_2O_3 . *Silikáty (Praha)*, 19, č. 2, s. 117—122.
- Tettenhorst, R. — Roberson, H. E. 1973: X-ray diffraction aspects of montmorillonites. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 58, p. 73—80.
- Weir, A. H. — Greene-Kelly, R. 1962: Beidellite. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 47, p. 137—146.
- Winkler, H. G. F. 1967: *Die Genese der metamorphen Gesteine*. 2. Auflage. Berlin. Springer Verlag, 237 S.

THE FORMATION OF SYNTHETIC CLAY MINERALS FROM SILICA-ALUMINA SPHEROIDS UNDER HYDROTHERMAL CONDITION

L. ŠTEVULA — J. PETROVIĆ — M. KUBRANOVÁ

By X-ray phase analysis the phase composition, morphology conditions and the thermal alternations of reaction products which formed under hydrothermal, (350 °C, 165 atm., 2, 7 and 14 days) from water suspension of synthetic silica-alumina spheroids (Al_2O_3 contents 30, 37, 50 and 60 %), spheroidized mullite, and original Michalovce metahalloysite were studied. It was found that mostly mixtures of clay minerals with prevalence of the montmorillonite and/or kaolinite phase and with a small proportion of hydralite or pyrophyllite were formed from the spheroids. Only montmorillonite was formed from spheroids containing 37 % Al_2O_3 . By hydrothermal alteration of the Michalovce metahalloysite hydralite and kaolinite were formed. The formation of the reaction products is significantly affected by the glassy character, chemical compaction, specific surface of the spheroids, and finally by the duration of the hydrothermal treatment.

Preložila E. Česánková