

549. 623.9: 53.23 (437.67)

Fázové premeny metahalloyzitu za hydrotermálnych podmienok

(7 obr. v texte)

L. ŠTEVULA — J. PETROVIČ — M. KUBRANOVÁ — J. ČORBA*

Фазовые превращения метагаллуазиту в гидротермальных условиях

Метагаллуазит из Михаловец подвергался гидротермальному процессу при температуре 350 °C в двух этапах по 7 суток и непрерывному влиянию в течении 14 суток. Фазовый состав и морфология исходного материала и реакционных продуктов гидротермального процесса подверглись рентгенофазовому анализу и электронной микроскопии. Было установлено, что по 7 сутках возникает из метагаллуазита гидральсит и каолинитическая фаза. После повторной реакции возникает преимущественно пиррофилит и некоторое количество каолинитической фазы. После 14 суток образуется каолинитическая фаза, частично монтмориллонит и гидральсит.

Phase changes of metahalloysite under hydrothermal conditions

Metahalloysite from Michalovce was subjected to hydrothermal treatment at 350 °C in two steps each time for the duration of 7 days, and to a continuous treatment lasting 14 days. The phase composition and morphology of the starting material and the reaction products of the hydrothermal process were studied by X-ray phase analysis and electron microscopy. After 7 days hydralcite and the kaolinitic phase formed from the metahalloysite. After repeated autoclaving of the reaction product formed predominantly pyrophyllite and a small proportion of the kaolinitic phase. After 14 days originated the kaolinitic phase and partly montmorillonite and hydralcite.

Fázové zloženie a mechanizmus fázových premien ílových minerálov možno sledovať pri rozličných parametroch hydrotermálneho procesu. Získané poznatky možno použiť na štúdium transformácie prírodných ílových minerálov (N. V. Kotov et al. 1970, V. A. Frank-Kameneckij et al. 1973). Za určitých podmienok hydrotermálneho procesu nastáva deštrukcia pôvodnej štruktúry a vznikajú nové minerály (W. L. Polzer — J. D. Hem 1965).

V závislosti od teploty, tlaku a trvania hydrotermálneho procesu sa môžu výrazne meniť vlastnosti kryštálov, ich tvar, rozmery a štruktúra.

V článku sledujeme zmeny fázového zloženia a morfológie metahalloyzitu Michalovce, ktorý sme podrobili hydrotermálnemu procesu pri teplote 350 °C.

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

Experimentálna časť

Vzorku metahalloyzitu Michalovce (frakcia 1—5 μm) sme pripravili z prírodnej vzorky sedimentáciou v redestilovanej vode. Pripravená frakcia v množstve 1 g sa v platinovom tégliku zmiešala s 10 ml redestilovanej vody. Po zakrytí viečkom sa téglik vložil do autoklávu zohriateho na 350 °C. Pri tejto teplote a pri tlaku vodnej pary 163 atm sa vzorka podrobila hydrotermálnemu procesu v trvaní 7 a 14 dní.

Po autoklávovaní sa časť reakčných produktov odoberala na mikroskopické sledovanie morfológie, zvyšok sa sušil pri teplote 35 °C a pomocou rtg. fázovej analýzy sa zistilo ich fázové zloženie.

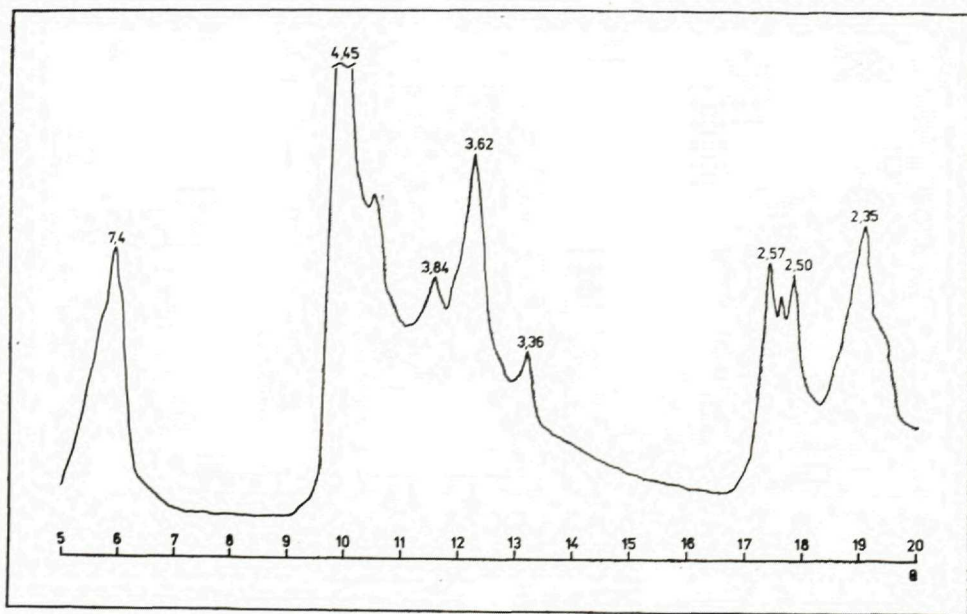
Použili sa tieto prístroje: Rtg. difraktoğraf fy Philips, elektrónový mikroskop Tesla BS-242 a ultrazvukový generátor VUMA UG 250 (max. frekvencia 17,5—24,5 kHz).

Výsledky a diskusia

Rtg. fázová analýza vzoriek

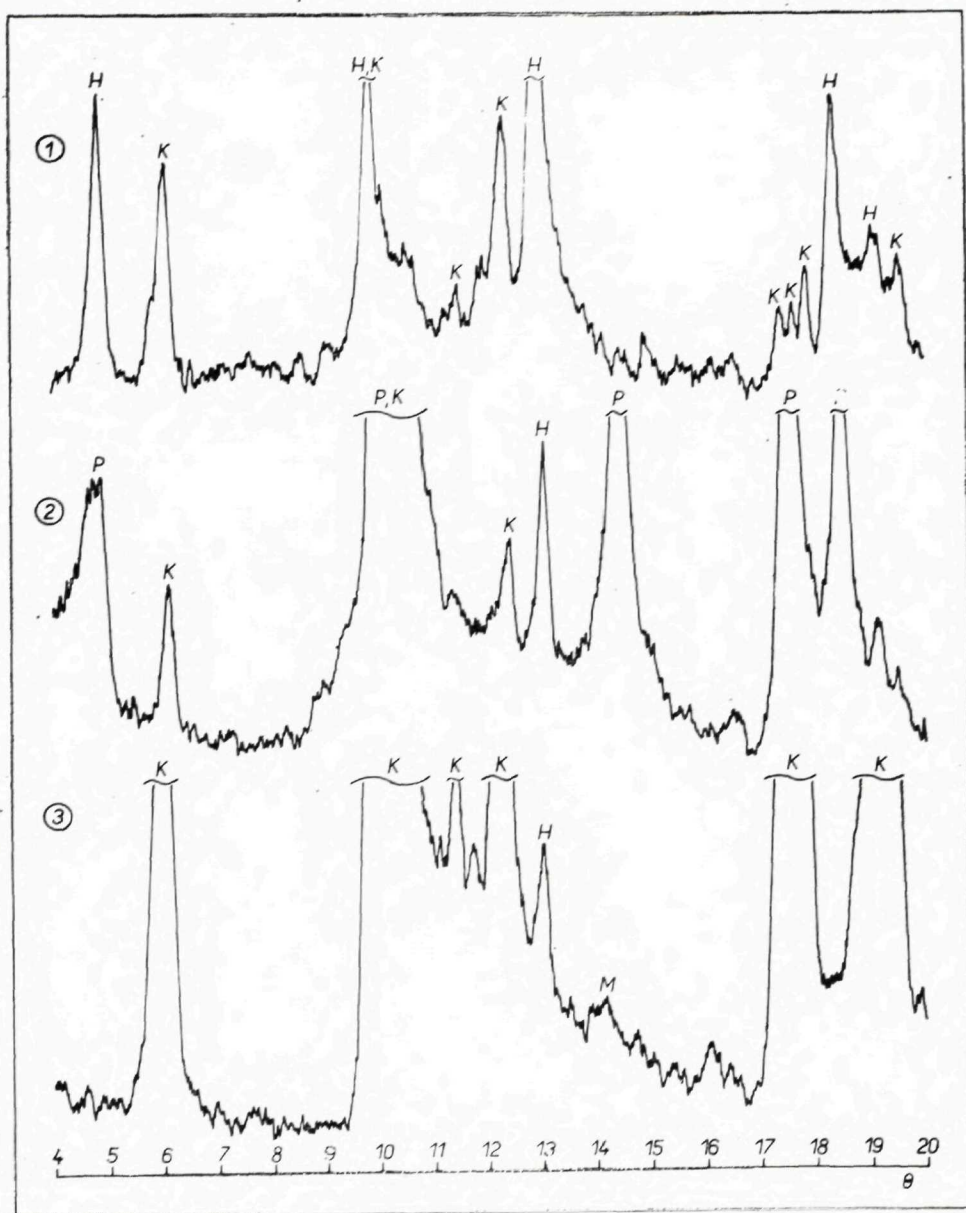
Rtg. difrakčný záznam pôvodného metahalloyzitu má charakteristické línie. Vzorka obsahuje nepatrné množstvo kaolinitu a kremeňa (obr. 1).

Z rtg. difrakčného záznamu metahalloyzitu autoklávovaného pri teplote 350 °C v trvaní 7 dní vychodí, že reakčný produkt obsahuje dve fázy — hydralsit a kaolinit. Podľa R. Roy a — E. F. Osborna (1954) vzniká hydralsit pri hydrotermálnom rozklade ílových minerálov a má tieto charakteristické línie:



Obr. 1. Rtg. difrakčný záznam pôvodného metahalloyzitu Michalovce

Fig. 1. X-ray diffraction diagram of initial Michalovce metahalloysite



Obr. 2. Rtg. difrakčné zaznamy reakčných produktov

1 — metahalloyzitu po 7 dňoch hydrotermálneho procesu pri 350 °C, 2 — metahalloyzit predchádzajúcej vzorky po opakovaní hydrotermálneho procesu, 3 — metahalloyzitu po 14 dňoch hydrotermálneho procesu pri 350 °C.

Fig. 2. X-ray diffraction diagrams of reaction products of
1 — metahalloysite after 7 days of hydrothermal treatment at 350 °C, 2 — aforementioned metahalloysite sample 1 after repeated hydrothermal treatment, 3 — metahalloysite after 14 days of hydrothermal treatment at 350 °C.

„d“ Å	8,91	4,44	3,41	2,43	2,36	2,07	1,84
I/I ₀	80	60	100	50	40	20	20

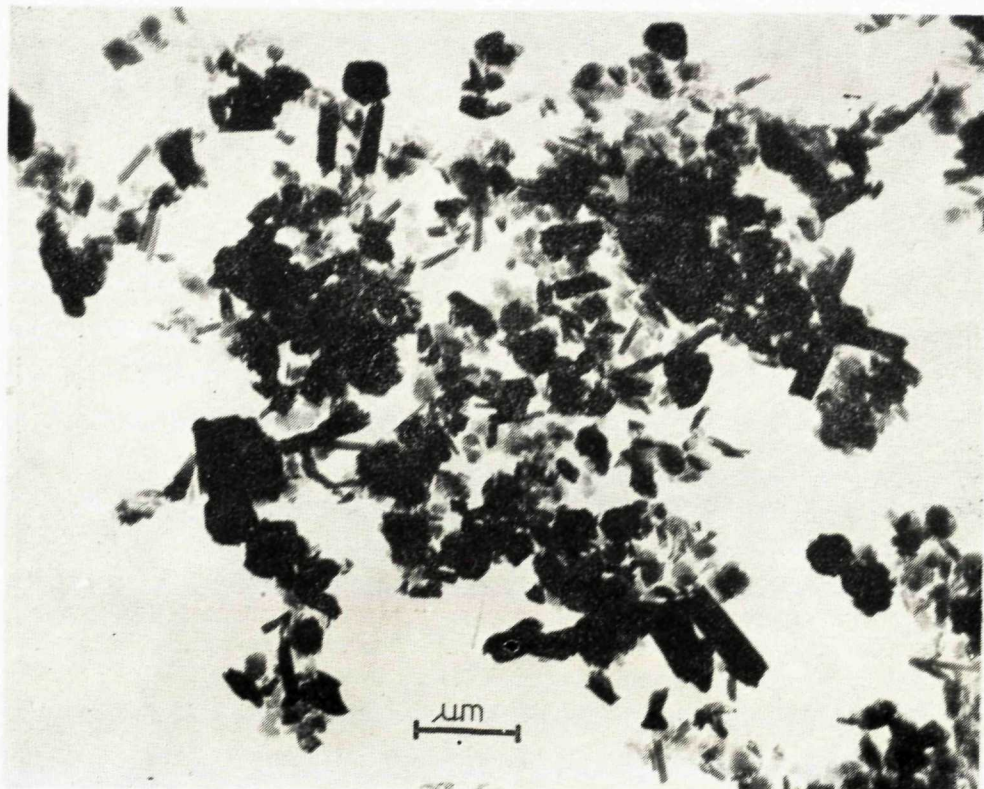
V priebehu ďalšieho autoklávovania tohto produktu za rovnakých podmienok sa fázové zloženie zmenilo. Vznikol pyrofylit s prímiesou kaolinitickej fázy. Medzivrstvové vzdialenosti pyrofylitu sa zhodujú s ďalšími údajmi v literatúre (G. W. Brindley — R. Wardle 1970, G. Dunoyer de Segonzac — G. Millot 1962).

Metahalloyzit autoklávovaný nepretržite 14 dní sa mení prakticky výlučne na kaolinitickú fázu s prímiesou montmorillonitu (difúzne reflexy okolo 15,5 a 3,14 Å). Reflex pri 3,40 Å možno prísúdiť malému podielu hydralsitu (obr. 2).

Elektrónová mikroskopia vzoriek

Na snímke elektrónovým mikroskopom (obr. 3) vidieť morfológiu metahalloyzitu Michalovce. Vzorka pozostáva z typických izolovaných trubičiek metahalloyzitu, ktoré často vytvárajú zhluky. Po intenzívnej niekoľkonásobnej disagregácii ultrazvukovým generátorom je podiel zhlukov podstatne menší (obr. 4). Sporadicky vidieť pseudohexagonálne doštičky kaolinitického minerálu.

Na snímke (obr. 5) vidieť morfológiu reakčného produktu metahalloyzitu

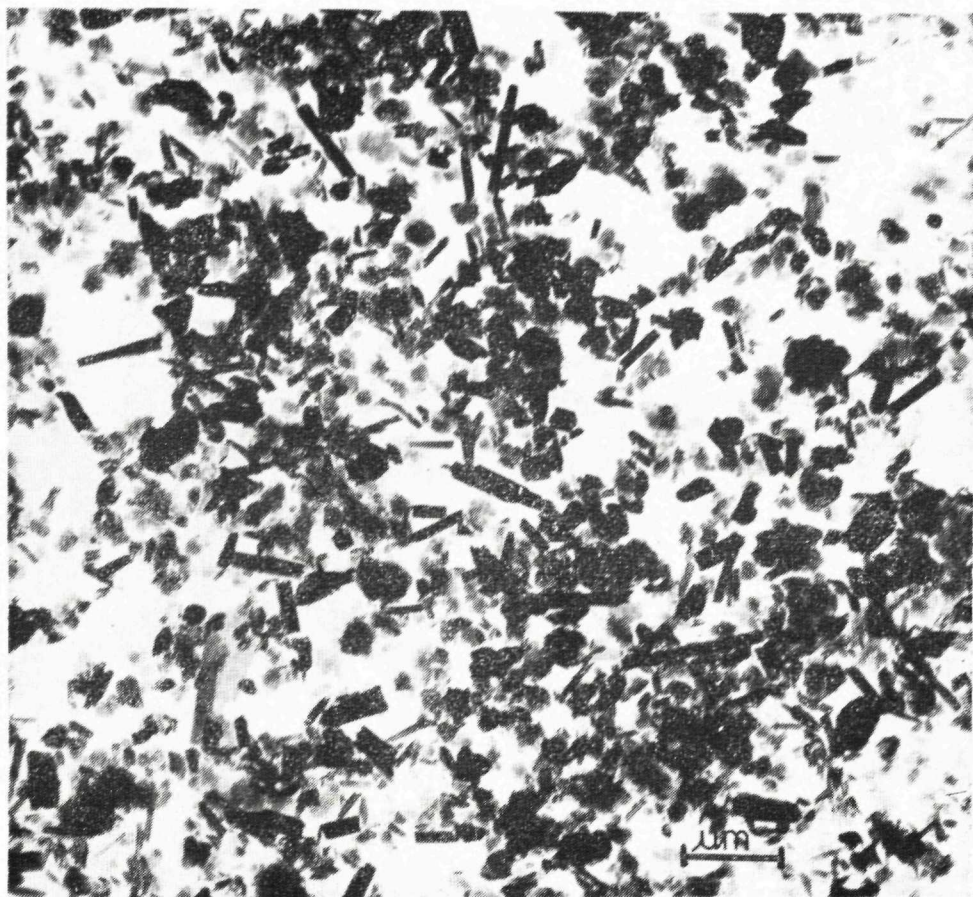


Obr. 3. Snímka pôvodného metahalloyzitu Michalovce elektrónovým mikroskopom
Fig. 3. Electron micrograph of initial Michalovce metahalloysite

Michalovce po 7 dňoch hydrotermálneho procesu. Produkt sa v podstate skladá z dvoch druhov výrazných útvarov. Idiomorfne a hypidiomorfne hexagonálne doštičky rozličnej hrúbky môžu patriť kaolinitickej fáze. Relatívne veľké, dlhé a priehľadné latkovité útvary predstavujú zrejme hydralsit. Len sporadicky vidieť krátke tyčinky, príp. trubičky ako dôkaz, že hydrotermálna premena východiskového materiálu nie je úplná.

Vzorka metahalloyzitu, ktorá sa podrobila hydrotermálnemu procesu v dvoch etapách po 7 dňoch, pozostáva z polyédrických útvarov s rozličným stupňom dokonalosti hrán a zo zhlukov lúčovite sa prekrývajúcich latkovitých útvarov zrejme pyrofylitu, príp. hydralsitu (obr. 6). Výrazné sú niektoré hexagonálne doštičky kaolinitickej fázy. V nevelkom počte izolovaných čiastočiek sú zasúpené väčšinou len nevýrazné úlomky, ktoré nemožno presne identifikovať.

Celkový vzhľad produktu metahalloyzitu po 14 dňoch nepretržitého pôso-

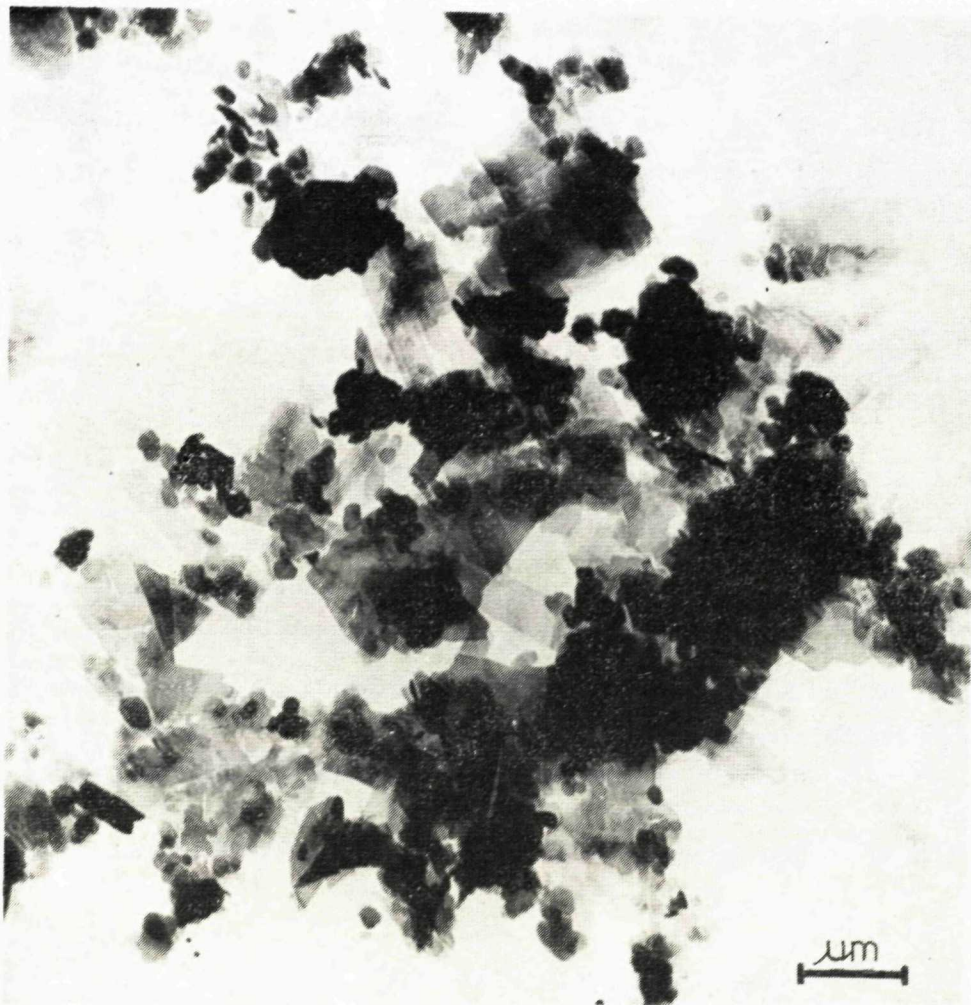


Obr. 4. Snímka pôvodného metahalloyzitu elektrónovým mikroskopom po disagregácii ultrazvukovým generátorom

Fig. 4. Electron micrograph of initial metahalloysite after disaggregation by ultrasonic generator

benia hydrotermálnych podmienok je v porovnaní s predchádzajúcim podstatne odlišný. Týka sa to najmä rozmerov a pomerného zastúpenia latkovitých útvarov hydralsitu, ktoré sú krátke a nepriesvitné. Výrazne sa zvýšil podiel hypidiomorfných a nepriesvitných hexagonálnych doštičiek kaolinitickej fázy (obr. 7).

Z uvedených výsledkov vychodí, že podmienky, za ktorých nastáva hydrotermálna premena metahalloyzitu, majú rozhodujúci vplyv na fázové zloženie vzniknutých produktov. Zdá sa, že rozhodujúcim faktorom je čas pôsobenia hydrotermálneho procesu. Ak sa tento proces po 7 dňoch preruší, z metahalloyzitu sa vytvára prevažne hydralsit a kaolinitická fáza, ktoré sa po ďal-



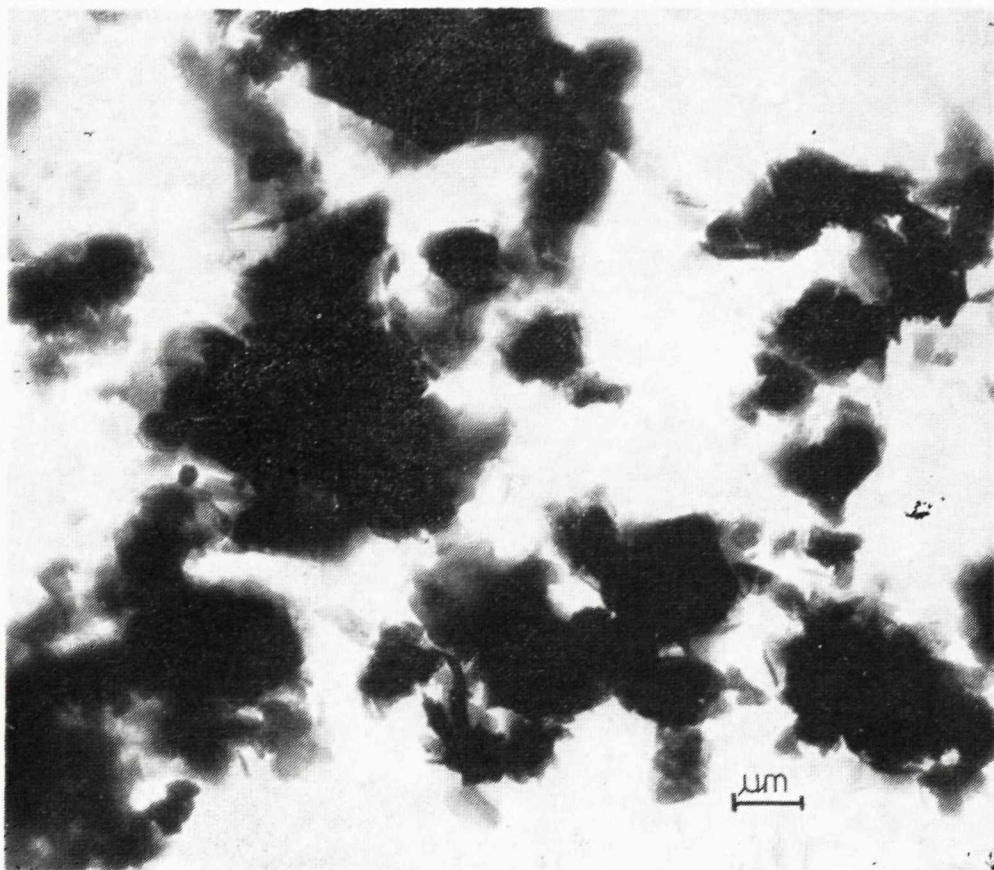
Obr. 5. Snímka reakčného produktu metahalloyzitu elektrónovým mikroskopom po 7 dňoch hydrotermálneho procesu pri 350 °C

Fig. 5. Electron micrograph of reaction product of metahalloysite after 7 days of hydrothermal treatment at 350 °C

šom 7-dňovom autoklávovaní menia na pyrofylyt s prímiesou kaolinitickej fázy.

Pri nepretržitom pôsobení hydrotermálnych podmienok počas 14 dní vzniká iba kaolinitická fáza s malým podielom montmorillonitu a hydralsitu. Morfológia kaolinitickej fázy sa od morfológie útvarov východiskového materiálu odlišuje.

Na mechanizmus premien ílových minerálov za hydrotermálnych podmienok existuje niekoľko náhľadov. Jednou z možností interpretácie metamorfizmu s transformáciou fáz za hydrotermálnych podmienok je predstava katalytického pôsobenia vody, resp. protónov pri ich difúzii a migrácii štruktúrou ílového minerálu, po ktorého deštrukcii sa vytvárajú trojvrstvé minerály podobné hydrosľude. Fázová premena môže prebiehať za vzniku intermediárnych fáz (V. I. Lebedev et al. 1968), príp. bez nich, podľa schémy E. G. Kukovského (1969). Časť transformačných procesov prebieha teda v kvapalnej



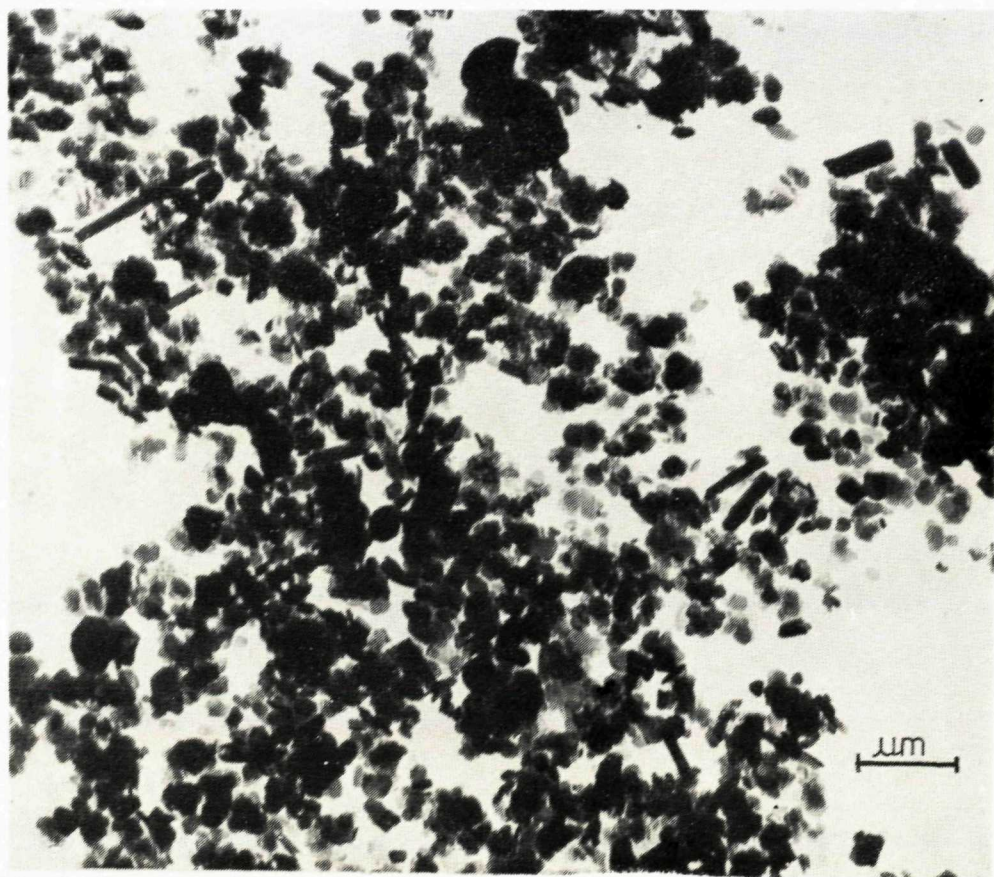
Obr. 6. Snímka reakčného produktu predchádzajúcej vzorky (obr. 5) elektrónovým mikroskopom po opakovaní hydrotermálneho procesu

Fig. 6. Electron micrograph of reaction product of above sample (fig. 5) after repeated hydrothermal treatment

fáze (roztoku), príp. za prítomnosti vody ako katalyzátora. Okrem difúzie však na rozhraní fáz nastáva aj orientovaný presun a migrácia všetkých elementov kryštálovej štruktúry, ktoré môžu byť mobilné najmä za hydrotermálneho procesu, pričom reakciu ovplyvňuje rozličný stupeň polymerizácie kremičitanových a hlinitanových iónov (A. L. Reesman et al. 1969). Fázovú premenu ílových minerálov však možno interpretovať aj mechanizmom blízkym reakciám v tuhej fáze (D. V. Kalinin 1969, L. S. Dent Glasser et al. 1962, N. H. Brett et al. 1970).

Záver

Metahalloyzit sa transformuje v prvej etape hydrotermálneho procesu (350 °C 163 atm) po 7 dňoch na hydralsit a kaolinitickú fázu, ktoré sa po ďalšom auto-



Obr. 7. Snímka reakčného produktu metahalloyzitu elektrónovým mikroskopom po 14 dňoch hydrotermálneho procesu pri 350 °C

Fig. 7. Electron micrograph of reaction product of metahalloysite after 14 days of hydrothermal treatment at 350 °C

klávovaní v trvaní 7 dní menia prevažne na pyrofylit. Prerušenie hydrotermálneho procesu a vznik metastabilnej intermediárnej fázy — hydralsitu — môže pri opakovanom autoklávovaní usmerniť transformáciu reakčných produktov na pyrofylit. Ak však reakcia prebieha nepretržite 14 dní, môže transformácia smerovať k vzniku kaolinitickej fázy.

Doručené 29. 5. 1975

Odporučil V. Radzo

LITERATÚRA

- Brett, N. H. — MacKenzie, K. J. D. — Sharp, J. H. 1970: The thermal decomposition of hydrous layer silicates and their related hydroxides. *Quart. Rev. (London)*, 24, p. 185—207.
- Brindley, G. W. — Wardle, R. 1970: Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydride. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 55, p. 1259 až 1272.
- Dunoyer de Segonzac, G. — Millot, G. 1962: Pyrophyllite de diagenèse dans le Dévonien inférieur du synclinal de Leval. *Compt. Rend. (Paris)*, 255 (25), p. 3438—3440.
- Frank-Kameneckij, V. A. — Kotov, N. V. — Goilo, E. A. 1973: Kristallochimija transformacionnych prevraščenij glinistych mineralov. *Zap. Vsesojuzn. min. obšč. (Leningrad)*, 104, vyp. 2, s. 129—142.
- Glasser Dent, L. S. — Glasser, F. P. — Taylor, H. F. W. 1962: Topotactic reactions in inorganic oxy-compounds. *Quart. Rev. (London)*, 16, p. 343—360.
- Kalinin, D. V. 1969: Osobennosti mehanizmov i kinetiki gidrotermal'nych reakcij silikatoobrazovanija. *Geochimija (Moskva)*, No. 10, s. 1210—1213.
- Kotov, N. V. — Lebedev, V. I. — Tarlakov, Ju. P. 1970: Smešannoslojnye fazy kak produkty razrušenija kaolinita i metagalluazita pri nagrevanii v gidrotermal'nych uslovijach pod davleniem. *Doklady AN SSSR (Moskva)*, 191, No. 4, s. 901—904.
- Kukovskij, E. G. 1969: Alteration processes in clay minerals. *Clay Minerals (Oxford—Edinburgh)*, 8, p. 234—237.
- Lebedev, V. I. — Kotov, N. V. — Šitov, V. A. 1968: Katalytičeskaja rol' vody v processach degidratacii gidroksilsoderžaščich mineralov pod davleniem. *Doklady AN SSSR (Moskva)*, 183, No. 1, s. 189—191.
- Polzer, W. L. — Hem, J. D. 1965: The dissolution of kaolinite. *Jour. Geophys. Res. (Washington)*, 70, No. 24, p. 6233—6240.
- Reesman, A. L. — Pickett, E. E. — Keller, W. D. 1969: Aluminum ions in aqueous solutions. *Amer. Jour. Sci. (New Haven)*, 267, p. 99—113.
- Roy, R. — Osborn, E. F. 1954: The system Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O . *Amer. Mineralogist (Washington)*, 39, p. 853—885.

Phase changes of metahalloysite under hydrothermal conditions

L. ŠTEVULA — J. PETROVIĆ — M. KUBRANOVÁ — J. ČORBA

By X-ray phase analysis and electron microscopy the phase composition and morphological properties of the metahalloysite from Michalovce and of reaction products which formed by alteration of the metahalloysite under hydrothermal conditions in an autoclave (at 350 °C and water vapour pressure 165 atm.) were studied. After 7 days of hydrothermal treatment hydralsite and the kaolinite

mineral formed, from which after repeated autoclaving for the duration of 7 days predominantly pyrophyllite and partly the kaolinite mineral and/or hydralsite originated. After 14 days formed prevalently the kaolinite mineral and a small proportion of montmorillonite and/or hydralsite. The mechanism of phase changes, on the basis of which the transformation of the clay minerals in nature could be interpreted and elucidated, is discussed.

Preložila E. Česánková

MINERALIA SLOVACA, roč. 9, č. 2 (38)

Vydal Geologický prieskum Spišská Nová Ves v Alfe, Vydavateľstve technickej a ekonomickej literatúry, n. p., 893 31 Bratislava, Hurbanovo nám. 6, tel. 314 41-6
Redakcia: Geoprieskum — Mineralia slovaca, p. p. A-21, 040 51 Košice, Stará Spišská cesta, tel. 385 32

Vytlačili Východoslovenské tlačiarne, n. p., Košice
Rukopis zadáný v januári 1977, vytlačené v máji 1977, 6,63 AH, 6,79 VH
Povolené Slovenským úradom pre tlač a informácie č. 9/11
Cena jedného čísla 15 Kčs
Objednávky adresujte redakcii časopisu

Subscriptions and correspondence concerning advertisements be sent to SLOVART Ltd.,
Leningradská 12, 896 26 Bratislava
The Mineralia Slovaca is also available on an exchange basis. For details please
write to the Editor, Mineralia Slovaca, P. O. Box A-21, 040 51 Košice, Czechoslovakia.

© Alfa, Bratislava 1977