

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

КОРА ВЫВЕТРИВАНИЯ

Выпуск 13

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУКА

Москва 1973

А. П. АФАНАСЬЕВ

О МЕХАНИЗМЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ СЛЮД

Процессы выветривания слюд представляют большой интерес не только потому, что слюдястые минералы исключительно широко представлены в зоне гипергенеза, но и в связи с практическими задачами изучения вермикулитовых месторождений. Последнее явилось важным стимулом в познании механизма гидратации железисто-магнезиальных слюд. В этом направлении достигнуты существенные успехи.

До недавнего времени предполагалось, что гидратация флогопита и биотита происходит в общем одинаково, проходя через стадию образования гидрофлогопита (гидробиотита) и заканчиваясь вермикулитом. В последнее время появились данные, свидетельствующие о зависимости скорости гидратации триоктаэдрических слюд от степени железистости и содержания в них фтора. С возрастанием содержания в слюде железа и фтора скорость гидратации ее снижается (Дьяконов, Львова, 1967; Петров, Токмаков, 1968).

Интересные данные получены при изучении промежуточных продуктов гидратации триоктаэдрических слюд. Выясняется, что закономерное переслаивание вермикулитовых и слюдяных пакетов в гидрофлогопите и гидробиотите является скорее правилом, чем исключением. Механизм образования этих сложных слюд, влияние на них геологических и геохимических факторов пока изучены слабо.

Состав вермикулита определяется не только составом исходной слюды, но и геохимией среды, в которой происходит ее выщелачивание (Афанасьев, 1966, 1969). Обменные катионы в вермикулите совершенно отчетливо запечатлевают геохимические особенности среды.

Заключительная стадия выветривания магнезиально-железистых слюд — их гидролиз — в одних случаях заканчивается образованием каолинита, в других — сунгулита. Определяющим в данном случае является химизм коры выветривания (Петров, Токмаков, 1963_{1,2}).

Таким образом, в настоящее время сложилось представление о значительной сложности механизма выветривания железисто-магнезиальных слюд, обусловленной особенностями химического состава слюд и условий среды. Многие детали этого процесса лишь намечаются. Между тем именно эти детали могут определять закономерности распространения различных разновидностей гидратированных слюд. В данной статье предпринята попытка анализа накопившегося материала о выветривании триоктаэдрических слюд, дополненного последними данными автора.

Изменение флогопита в коре выветривания ультраосновных пород

Наиболее полно изучено выветривание малофтористого флогопита на вермикулитовых месторождениях Кольского п-ова. В целом оно протекает по схеме: флогопит → гидрофлогопит (смешаннослойный, упорядоченный) → вермикулит → сунгулит (кольскит). Минералы, соответствующие всем стадиям этого процесса, в большинстве случаев хорошо прослеживаются микроскопически и даже визуально.

Остановимся прежде всего на химизме выщелачивания флогопита. Этот вопрос в литературе рассматривался неоднократно, но выводы делались только при сопоставлении валовых химических анализов флогопита и вермикулита, без прямого определения в последнем межпакетных обменных катионов. Более строгий баланс вещества следует провести еще и потому, что образование вермикулита сопровождается не только уменьшением удельного веса слюды, но и увеличением ее объема. Поскольку переход флогопита в вермикулит сопровождается изменением лишь толщины пакета, т. е. увеличением параметра c , а основной мотив структуры сохраняется, то расчет баланса вещества можно провести по весу элементарных ячеек этих слюд. Учитывая, что ковдорский флогспит относится к модификации 1 М, на каждую ячейку вермикулита с параметрами: $c = 28,80$, $a = 5,33$, $b = 9,18 \text{ \AA}$ и $\beta = 97^\circ$ брались две ячейки флогспита с параметрами: $c = 10,20$, $a = 5,33$, $b = 9,18 \text{ \AA}$ и $\beta = 100^\circ$.

Таблица 1

Баланс вещества при превращении флогопита в вермикулит

Окислы	Флогопит		Вермикулит		Привнос (+) вынос (-), г·10	Привнос (+), вынос (-) по кристаллохими- ческим группам элементов	Привнос (+), вынос (-), % к весу удвоенной ячейки флогопита
	вес. %	вес. г на уд. военную эл. ячейку флог- гопита, ·10	вес. %	вес. г на эл. ячейку вер- микулита, ·10			
SiO ₂	38,30	1009,5	34,78	1118,8	+49,3	+10,6	+0,38
Al ₂ O ₃	14,59	407,4	11,46	368,7	-38,7		
TiO ₂	0,96	26,8	0,63	20,3	-6,5		
Fe ₂ O ₃	2,42	67,6	5,77	185,6	+118,0 (+106,2)	+40,3 (+28,5)	+1,42 (+1,02)
FeO	4,13	115,3	0,20	6,4	-108,9		
MnO	0,02	0,6	0,06	1,9	+1,3	+90,8	+3,25
MgO	24,17	674,9	22,11	711,3	+36,4		
CaO	0,72	20,1	0,57	18,3	-1,8		
BaO	0,45	12,6	0,00	0,0	-12,6	-311,0	-11,13
MgO _{обм}	0,00	0,0	3,27	105,2	+105,2		
Na ₂ O	0,50	14,0	0,02	0,6	-13,4	+594,5	+21,28
K ₂ O	10,68	298,2	0,02	0,6	-297,6		
H ₂ O	2,96	82,7	21,05	677,2	+594,5	-0,8	-0,03
F	0,10	2,8	0,06	2,0	-0,8		
С у м м а	100,00	2792,5	100,00	3216,9	+424,4	+424,4	+15,20

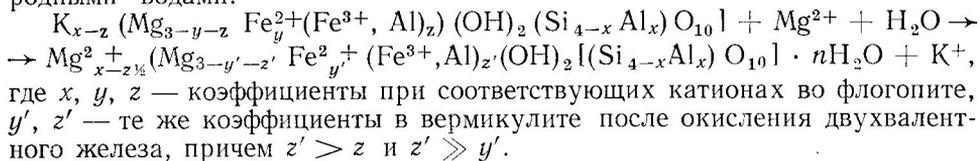
П р и м е ч а н и е. При расчете баланса вещества объем элементарной ячейки вермикулита был принят $1398,67 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, уд. вес 2,30. Удвоенный объем элементарной ячейки флогопита $979,82 \times 10^{-24} \text{ см}^3$, уд. вес 2,85. Анализ флогопита приводится по П. П. Токмакову (1961) после пересчета на 100%. В скобках приведены цифры за вычетом поглощенного кислорода при окислении железа.

Результаты расчета приведены в табл. 1. Сопоставление веса отдельных окислов в элементарных ячейках исходного и конечного продуктов показывает, что наибольшие изменения наблюдаются в содержании воды, окиси калия, железа и магния. Для устранения влияния неоднородности состава слюд на результаты баланса при окончательном подсчете элементы объединяли по их кристаллохимической принадлежности. Элементы, входящие в тетраэдрические и октаэдрические слои, практически не мигрируют. Изменения их содержания не превышают соответственно +0,38 и +1,02% к весу исходной элементарной ячейки. Эти величины находятся в пределах погрешности анализов и, следовательно, в значительной мере случайные. Все изменения в октаэдрическом слое связаны с окислением двухвалент-

ного железа, которое целиком остается в вермикулите, о чем свидетельствует баланс окисного (+106,2) и закисного (—108,9) железа.

Вынос-привнос элементов осуществляется только в межпакетном пространстве. Практически полный вынос щелочей составляет 11,13 % изменения веса исходной ячейки, привнос воды — 21,28 %.

Характерно, что при образовании вермикулита в данном случае привносится в межпакетное пространство около 3,25 % окиси магния. В других случаях вместо магния будет привноситься кальций. Положение обменного двухвалентного катиона хорошо известно, он расположен среди молекул воды, компенсируя отрицательный заряд слюдяных пакетов (Bradley, Serfatosa, 1960). Следовательно, переход флогопита в вермикулит является процессом катионного обмена между флогопитом и промывающими его природными водами:



Поскольку при выщелачивании флогопита магний, занимающий октаэдрические положения, не выносится и целиком сохраняется на своих прежних позициях, обязательным условием образования вермикулита является наличие в выщелачивающих водах ионов магния или кальция. Поставщики этих элементов — вмещающие слюду породы, в результате выветривания которых в воды поступают необходимые катионы. Зависимость характера обменного катиона от состава пород проявляется исключительно четко. На Кольском п-ове, например, выделены чисто магниевые (в оливинитах), кальциевые (в карбонатах и мелилитовых породах) и промежуточные (в пироксенитах) разности вермикулита (Афанасьев, 1969).

Выше отмечалось, что вермикулитизация флогопита сопровождается окислением двухвалентного железа. Следует заметить, что этот процесс идет почти до конца и по скорости опережает вынос щелочей. В результате снижается отрицательный заряд слюдяного пакета и соответственно обменная емкость вермикулита. Количество поглощенных двухвалентных катионов будет равно не половине внесенных ионов калия, а меньше на величину, зависящую от количества окисленного железа. Желательно было бы изучить емкость катионного обмена чистых вермикулитов различной железистости, так как не исключено, что частично изменение заряда, вызванное окислением железа, компенсируется потерей протона группой OH (Bradley, Serfatosa, 1960). Так как количество гидроксильной воды в вермикулите определить очень трудно, то просто было бы решить о потере протона по зависимости обменной емкости вермикулита от содержания в нем трехвалентного железа. Систематические данные относительно этого пока отсутствуют.

Рассмотренные химические превращения при переходе флогопита в вермикулит не исчерпывают этого процесса. Переход носит дискретный характер только в пределах одного слюдяного пакета, а в реальном кристалле слюды, состоящем из бесконечного множества пакетов, при неполном выносе калия в качестве промежуточной фазы возникают своеобразные смешанослойные структуры.

Среди смешанослойных образований, широко распространенных в зоне гипергенеза, выделяют два вида переслаивания разнородных пакетов: упорядоченное и с выделением зон (Мак-Юан и др., 1965). Возможность упорядоченного переслаивания слюдяных и вермикулитовых пакетов в гидробиотите впервые отмечена Грунером (Gruner, 1934). Правда, на приведенных им порошкограммах гидробиотита максимальный рефлекс 11,6 кХ, который интерпретировался как отражение 002 от суммарного пакета. Рефлекс 24 кХ, непосредственно свидетельствующий о закономерном чередовании разнородных пакетов, отсутствовал.

потери веса упорядоченного гидрофлогопита (фиг. 2). Гидроксильные группы в гидрофлогопите, унаследованные от исходной слюды, должны составлять не более 4%. Отщепляются они выше 800°. Расчет кристаллохимических формул упорядоченного гидрофлогопита также свидетельствует о том, что количество «гидроксильной» воды в нем не превышает 4%. Исключительно прочная фиксация части молекулярной воды в гидрофлогопите заслуживает специального изучения.

Из других особенностей химического состава упорядоченного гидрофлогопита следует отметить практически полное окисление закисного железа, особенно в обр. 48-63, в то время как почти половина калия еще сохраняется. Сперечающее процесс выщелачивания окисление двухвалентного железа снижает межпакетный заряд с +1,00 до +0,94 и +0,80 уже на стадии гидрофлогопита (табл. 2, 3).

Таблица 2

Химический состав флогопита и упорядоченного гидрофлогопита (в вес. %)

Окислы	Флогопит, обр. 7	Гидрофлогопит (1:2), обр. 54-63	Гидрофлогопит (1:1), обр. 48-63	Окислы	Флогопит, обр. 7	Гидрофлогопит (1:2), обр. 54-63	Гидрофлогопит (1:1), обр. 48-63
SiO ₂	37,48	35,29	35,00	BaO _{обм}	—	0,18	0,64
TiO ₂	1,84	1,42	1,64	MgO _{обм}	—	1,00	0,54
Al ₂ O ₃	15,46	13,67	14,08	П.п.п.	3,76	12,85	9,46
Fe ₂ O ₃	3,36	7,61	6,92	H ₂ O ⁻	0,17	Не опр.	3,07
FeO	4,78	0,57	0,06	F	0,26	0,26	0,20
MnO	0,03	0,07	0,08	—O=F	-0,11	-0,10	-0,08
MgO	22,80	21,50	23,37	С у м м а	99,81	100,32	100,07
CaO	0,67	—	—	<i>N</i> ≈ <i>Nm</i>	1,605	1,577	1,586
K ₂ O	8,32	4,12	3,53	<i>Np</i>	—	1,541	1,551
Na ₂ O	0,99	0,43	0,39	<i>Ng—Np</i>	—	0,036	0,035
CaO	—	1,46	1,17				

Примечание. Анализы упорядоченного гидрофлогопита выполнены в химико-аналитической лаборатории Геологического института КФ АН СССР А. М. Бондаревой (обр. 54-63) и Тарваковой (обр. 48-63). Анализ флогопита взят из кн. А. А. Кухаренко и др. (1965).

Таблица 3

Содержание щелочных элементов и воды в гидробистите разной крупности чешуек (в вес. %)

Размер фракции, мм	K ₂ O	Na ₂ O	П. п. п.	Размер фракции, мм	K ₂ O	Na ₂ O	П. п. п.
1,60—1,00	5,68	0,08	9,7	0,10—0,06	4,70	0,14	8,7
1,00—0,68	5,37	0,12	9,0	0,06—0,05	4,47	0,10	Не опр.
0,25—0,16	5,10	0,14	Не опр.	0,05—0,01	3,19	0,19	9,5
0,16—0,10	5,83	0,11	8,3				

Образование упорядоченного гидрофлогопита в качестве промежуточной фазы между флогопитом и вермикулитом — явление закономерное. Широкое распространение в природе упорядоченных смешанослойных структур типа 1:1, в которых чередуются слои слюды, вермикулита, хлорита, монтмориллонита и т. д., свидетельствует о значительной устойчивости этих образований. Многие из них имеют специальное название (корренсит, ректорит, тосудит и др.) и рассматриваются как самостоятельные минералы (Мае-Юан и др., 1965; Франк-Каменецкий, 1964). Рассмотренный выше упорядоченный гидрофлогопит является одним из членов этого многочисленного класса минеральных образований.

Причина тесного и закономерного переслаивания близких по структуре слоев, в том числе и слюдяных, заключена в особенности кристаллической решетки исходных минералов (Basset, 1960). Следовательно, возникновение упорядоченного гидрофлогопита (гидробиотита) отражает общую внутреннюю тенденцию гидратации слюд. Очень часто внешние факторы (спайность, твердые, жидкие и газообразные включения, тектонические подвижки, приводящие к смятию и растрескиванию слюды) препятствуют «нормальному» течению процесса. По трещинам и каналам пустот выщелачивание идет несравненно быстрее, чем в целом по кристаллу, поэтому даже в слабо гидратированном флогопите часто рентгенографически и оптически обнаруживается чистый вермикулит. Упорядоченный смешанослойный гидрофлогопит и в этом случае, вероятно, также присутствует между флогопитом и мельчайшей каемкой вермикулита, но не обнаруживается из-за малой чувствительности наших методов.

Другое дело, когда кристаллы исходной слюды достаточно плотные, с минимумом трещин и включений. Выщелачивание в таком кристалле протекает равномерным фронтом во всем законам диффузии растворов, и упорядоченные смешанослойные структуры развиты максимально (Афанасьев, 1966; Петров, Токмаков, 1968). Переходная зона между флогопитом и вермикулитом может достигать нескольких сантиметров.

В связи с изложенным представляется вполне оправданным выделение упорядоченного гидрофлогопита в качестве самостоятельной фазы. Рассматривать же его как механическую смесь флогопита и вермикулита (Бобров и др., 1968) — значит игнорировать явную закономерность природного процесса и закрыть перспективу широкого геологического изучения этого интересного явления.

Заканчивая рассмотрение процесса гидратации флогопита и перехода его в вермикулит, следует отметить одно обстоятельство. При достаточно высокой концентрации в водах магния, большей, чем нужно для образования вермикулита, последний замещается хлоритом. Наличие в вермикулите хлоритовых зон отмечалось в литературе. На Ковдорском массиве нами неоднократно наблюдалась кайма зеленого хлорита на золотистом вермикулите. Характерно, что такой вермикулит приурочен к сунгулитовой зоне, которая образовалась в условиях высокой концентрации магния.

Недавно мельчайшая каемка хлорита обнаружена рентгенографически Б. С. Бобровым и др. (1968) между вермикулитом и сунгулитом. При высоких количествах в водах натрия образуется Na-вермикулит с 1,91% Na_2O (Ефимов, Косинцева, 1968) или монтмориллонит с натрием в обменном положении (Петров, Токмаков, 1968). Все это свидетельствует о большой мобильности и емкости межпакетного пространства вермикулита. Этой же причиной, вероятно, вызвано в ряде случаев образование смешанослойных структур вермикулита с хлоритом и монтмориллонитом.

При более глубоком выветривании происходит гидролиз вермикулита, заканчивающийся полным его распадом и образованием по нему псевдоморфоз каолинита или сунгулита. В. П. Петров и П. П. Токмаков неоднократно отмечали эту особенность выветривания вермикулита, подчеркивая, что направление процесса определяется химическим составом вмещающих пород. В коре выветривания магниезиальных пород по вермикулиту образуется сунгулит, а алюмосиликатных — каолинит. Однако в последнее время появились данные о замещении магниезиальной слюды каолинитом в ультраосновных породах Чадобецкого поднятия (Слукин, 1968). Следовательно, направленность процесса выветривания по каолинитовому или сунгулитовому типу определяется не только составом исходных пород, но и общим характером выветривания. В условиях латеритного выветривания вермикулит, вероятно, замещается всегда каолинитом, так как магний полностью выносятся. При более слабом каолинитовом или гидрослюдистом выветривании в коре выветривания ультраосновных пород создаются условия для образования сунгулита.

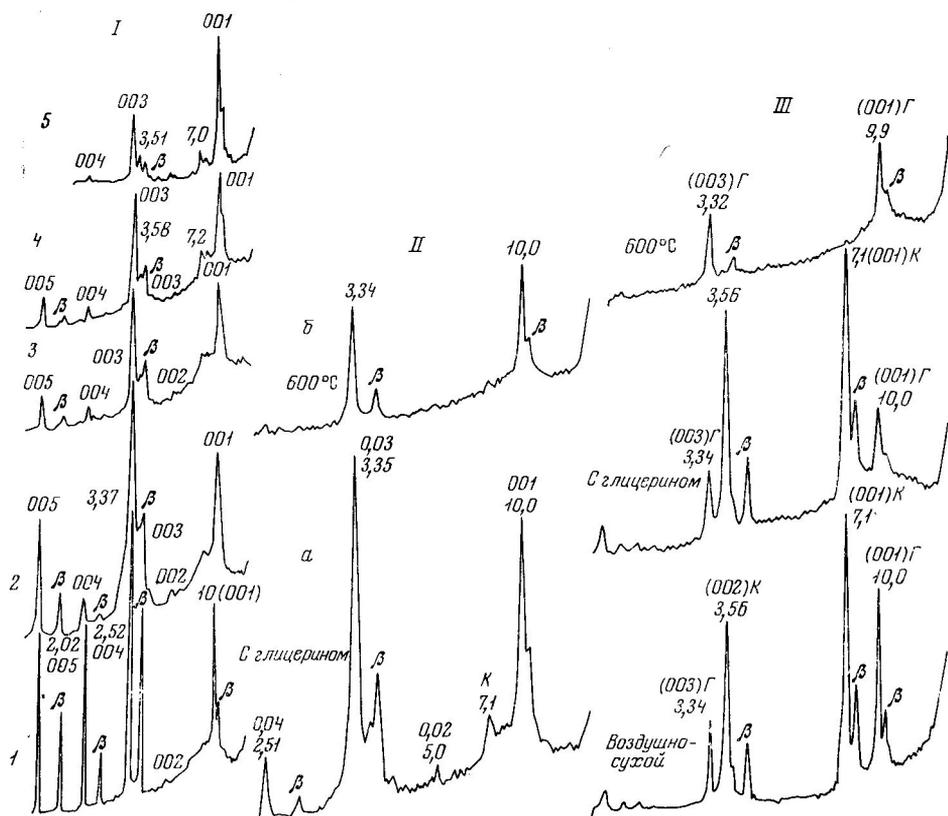
Изменения биотита в коре выветривания гнейсов

Примером зависимости характера гидратации триоктаэдрической слюды от геохимии среды являются продукты выветривания биотита в глинисто-дресвянистой и каолиновой корах выветривания гнейсов. Глинисто-дресвянистая кора одновозрастна с корой выветривания ультраосновных пород, и гидратация биотита в ней происходила одновременно с образованием Вуориярвинского и Ковдорского вермикулитовых месторождений. Линейная каолиновая кора выветривания, открытая в последние годы по северному контакту Ловозерского щелочного массива, имеет, вероятно, более древний, мезопалеогеновый возраст (Афанасьев, 1968).

Характерно, что выщелачивание и гидратация биотита в данном случае протекали не до конца, а остановились на стадии гидробиотита, который при дальнейшем выветривании переходил непосредственно в каолинит, минуя стадию вермикулита. Доказательством этого является отсутствие вермикулита во всех фракциях вплоть до глинистой.

Гидратированный биотит размером до 0,01 мм выделяли на электромагнитном сепараторе и изучали довольно детально, во фракциях менее 0,01 мм он исследован только рентгенографически. Как видно из табл. 3, содержание щелочей ни в одной из фракций не снижается до величин, характерных для вермикулита.

Некоторое уменьшение содержания калия во фракциях менее 0,06 мм вызвано не дальнейшим, более глубоким выщелачиванием биотита, а его каолинизацией. Это хорошо видно микроскопически, а также из дифракто-



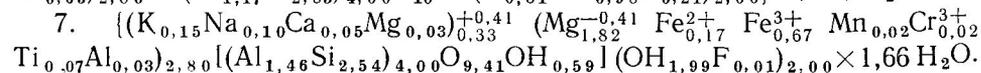
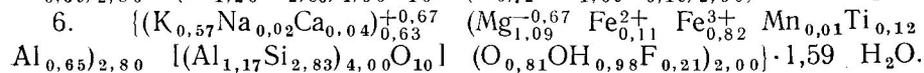
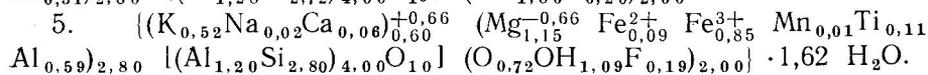
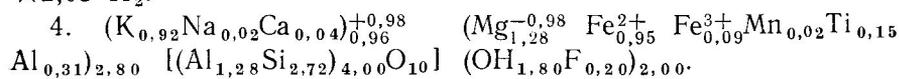
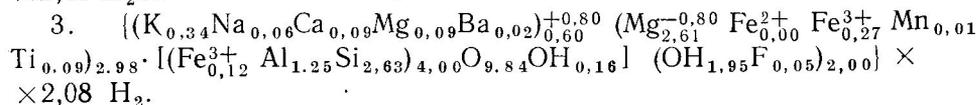
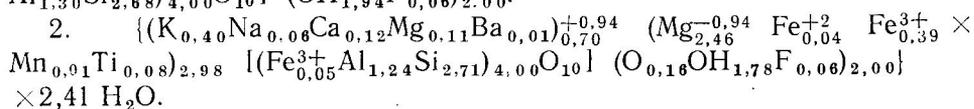
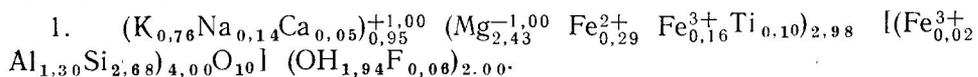
Фиг. 3. Дифрактограммы биотита и гидробиотита различных фракций из глинисто-дресвянистой (I, II) и каолиновой (III) кор выветривания

I — биотит исходный; 2—5 — гидробиотит: 2 — фр. 1,0—0,68 мм; 3 — фр. 0,16—0,10 мм, 4 — фр. 0,10—0,06 мм, 5 — фр. 0,05—0,01 мм; IIa — гидробиотит фр. 0,10 мм, насыщенный глицерином; IIб — то же, прокален при 600°; III — частично каолинизированный гидробиотит фр. 0,16—0,10 мм

грамм, на которых появляются отчетливые рефлексы каолинита (фиг. 3). На тех же дифрактограммах отчетливо прослеживается постоянство базальных рефлексов гидробиотита до фракции 0,05—0,01 мм. Дифрактограммы глинистой фракции тех же образцов были опубликованы ранее (Афанасьев, 1966). На них также наряду с каолиновыми рефлексами прослеживается серия отражений гидробиотита с максимумом около 10 кХ, рефлексы вермикулиты отсутствуют.

Частично сохранившиеся в глинистой зоне линейной каолиновой коры выветривания продукты гидратации биотита также представлены гидробиотитом с целочисленной серией отражений от пакета при 10 кХ (см. фиг. 3).

Нами были рассчитаны кристаллохимические формулы флогопита (1) и упорядоченного гидрофлогопита (2, 3), биотита (4), гидробиотита (триоктаэдрического иллита) (5, 6) и железистого вермикулита (7). Расчет формулы флогопита проведен на 22 валентности, так как только в этом случае достигается удовлетворительное совпадение числа гидроксильных групп с определенным в анализе количеством H_2O^+ . Расчет формул гидрофлогопита выполнен на 6,98 катионов, так как окисление железа изменило соотношение валентностей, но сумма октаэдрических и тетраэдрических катионов осталась такой же, как и в исходном флогопите.



Как видно из данных химического анализа свежего биотита и гидробиотита двух фракций и их кристаллохимических формул (табл. 4), выщелачивание биотита сопровождалось выносом лишь трети калия и увеличением содержания воды до 7,3—8,8%. Окисление двухвалентного железа проходило почти до конца. Вследствие этого, вероятно, снизился заряд слюдяного пакета с —0,98 до 0,67; 0,66. Характерно, что вхождение двухвалентного катиона в межпакетное пространство, как в случае вермикулитизации флогопита, не наблюдается. Гидратация биотита носит иной характер, отличный от вермикулитизации флогопита. В данном случае сбрасывается лишь часть калия, оказавшаяся избыточной вследствие окисления железа и снижения отрицательного заряда слюдяного пакета. Оставшийся калий фиксируется достаточно прочно, и количество его в гидробиотите остается практически постоянным, т. е. гидробиотит является для данного типа профиля конечным продуктом гидратации.

Возникает вопрос, почему из гидробиотита не выщелачивается оставшаяся часть калия и не образуется вермикулит. Причина, вероятно, заключена в химическом составе вод, взаимодействующих с минералами коры выветривания. При наличии в водах достаточно большого количества калия и натрия за счет выщелачивания полевых шпатов и недостатка магния

Химический состав биотита и продуктов его гидратации (в вес. %)

Оксиды	Биотит	Гидробиотит (триоктаэдрический иллит)		Вермикулит с при- месью гидробиотита, обр. 26-22
		фракция 1,00—0,68	фракция 0,16—0,10	
SiO ₂	36,33	36,63	37,02	34,55
TiO ₂	2,64	1,89	2,04	1,27
Al ₂ O ₃	18,02	19,81	20,26	17,25
Fe ₂ O ₃	1,54	14,82	14,35	12,17
Cr ₂ O ₃	—	—	—	0,36
FeO	15,25	1,40	1,75	2,76
MnO	0,25	0,10	0,22	0,24
MgO	11,50	10,07	9,52	16,71
CaO	0,26	0,27	0,37	—
K ₂ O	9,59	5,37	5,83	1,62
Na ₂ O	0,12	0,12	0,11	0,07
CaO _{обм}	—	0,46	0,16	0,67
MgO _{обм}	—	—	—	0,22
П.п.п.	3,96	8,81	7,34	10,48
H ₂ O—	0,19	Не опр.	0,81	1,57
F	0,84	0,80	0,89	0,04
—O=F	—0,35	—0,29	—0,33	—0,02
С у м м а	100,04	100,26	100,32	99,96

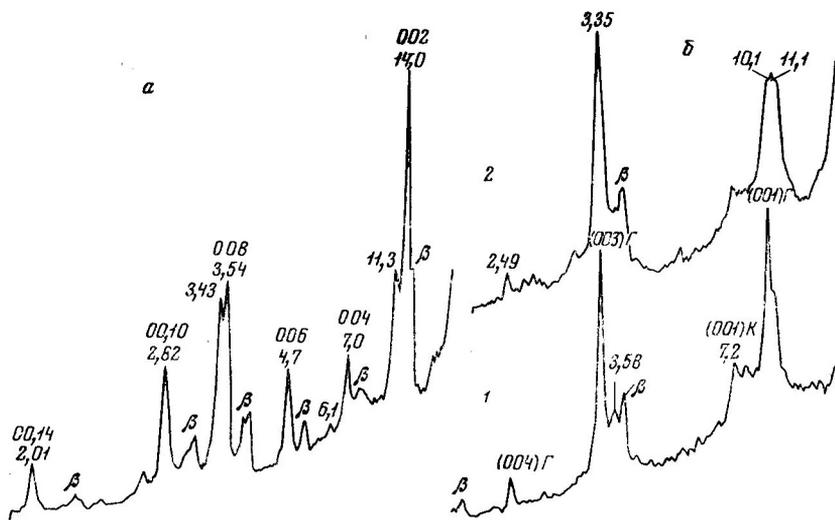
Примечание. Анализы выполнены в химико-аналитической лаборатории Геологического института КФ АН СССР Л. Ф. Ганнибал, В. А. Ингуран и Таравковой.

ионный обмен между слюдой и раствором будет подавлен, так как реакция эта обратимая. И, наоборот, при преобладании в водах магния или кальция выщелачивание будет протекать глубже, до конца.

Для проверки этого предположения были изучены продукты гидратации биотита примерно той же железистости из дресвянистой коры выветривания амфиболитов того же района. Оказалось, что биотит в этом случае выщелочен практически нацело, в нем сохранилось лишь 1,62% калия (табл. 5). На его дифрактограмме имеется отчетливая серия базальных отражений вермикулита с максимумом при 14 кХ.

Справедливость вывод о влиянии катионного состава вод на характер гидратации биотита дополнительно подтверждает проведенный нами опыт по выщелачиванию гидробиотита 0,5%-ным раствором MgCl₂ в течении пяти месяцев. На дифрактограмме гидробиотита после такой обработки появилась широкая полоса 10,1—11,1 кХ, которая указывает на то, что произошло полное выщелачивание части слюдяных пакетов и возникло неупорядоченное смешанно-слоистое образование слюда — вермикулит (фиг. 4). Таким образом, неполное выщелачивание биотита в коре выветривания гнейсов обусловлено не особенностями его состава, а условиями среды.

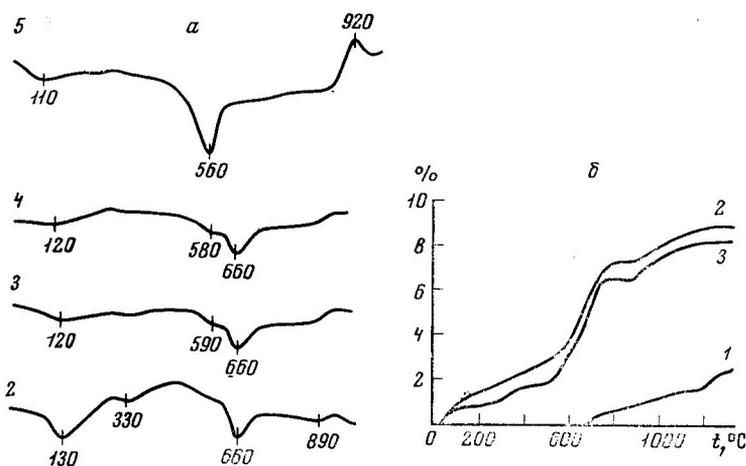
В заключение следует более подробно остановиться на свойствах гидробиотита. Как видно из многих дифрактограмм, базальные рефлексы, в том числе и рефлексы 001 в 10 кХ достаточно четкие и симметричные. Особенно это касается мелких фракций, в которых биотит наиболее глубоко изменен и близок к равновесному состоянию. Такой характер рефлексов свидетельствует о том, что гидробиотит в данном случае не является смешанно-слоистым образованием, так как для последнего характерны широкие, несимметричные рефлексы, полосы или в случае упорядоченности — целочисленные серии отражений от сверхструктур. Дифрактограмма нашего гидробиотита аналогична дифрактограмме иллита.



Фиг. 4. Дифрактограммы вермикулита из коры выветривания амфиболитов (а), гидробиотита фракции 0,16—0,10 мм (б, 1) и того же гидробиотита после обработки его 0,5%-ным раствором $MgCl_2$ (б, 2)

На иллитовую природу этого минерала указывают его термограмма и кривая потери веса (фиг. 5). Эндотермические эффекты, фиксируемые на термограмме гидробиотита при 120—130, 660 и 890°, очень близки к эффектам иллита и не свойственны вермикулиту. В частности, отсутствует характерный для вермикулита эффект около 280°. Если бы рассматриваемый гидробиотит представлял собой смешанно-слоистое образование из пакетов биотита и вермикулита, то на его термограмме имелся бы этот эффект.

Кривая потери веса очень сходна с кривой иллита, разница в том, что второй эффект и соответствующая ему ступенька несколько сдвинуты в сторону высоких температур до 600—700°. Характерно, что до 400° теряется лишь около 1,5—2% веса. У смешанно-слоистого гидрофлогопита выделяется при этой температуре около 5%. Основная масса молекулярной воды из гидробиотита выделяется во время второго эффекта, около 600°. О том, что в этой температуре выделяется молекулярная, а не «гидроксиль-



Фиг. 5. Термограммы и кривые потери веса гидробиотита и биотита
а: 2 — гидробиотит фракции 1,0—0,6 мм, 3 — фракции 0,16—0,10 мм, 4 — фракции 0,10—0,06 мм, 5 — фракции менее 0,001 мм; б: 1 — исходный биотит, 2—3 — гидробиотит фракции 1,0—0,6 и 0,16—0,10 мм

ная» вода, свидетельствует кривая потери веса исходного биотита, на которой потеря составляет всего 2,5%. Количество же гидроксильных групп в гидробиотите не может быть больше, чем в исходном биотите. Характер связей молекулярной воды, удерживающейся в структуре до 600—700°, совершенно неясен, но ее существование вполне достоверно. Сорбция воды глинистыми минералами при 500° доказана экспериментально (Granquist, Kennedy, 1967). Сохранение части молекулярной воды до 700—800° установлено нами для вермикулита (Афанасьев, 1969). Явление это требует специального изучения. Гидроксильные группы в гидробиотите отщепляются при эффекте 890°, на кривой потери веса соответственно, имеется отчетливая ступенька. Количество этой воды удовлетворительно совпадает с расчетом формул минерала.

Учитывая химический состав, рентгенографические и термические свойства, было бы правильнее назвать продукты гидратации биотита в коре выветривания гнейсов триоктаэдрическим иллитом. Под иллитом сейчас понимается слюдястый глинистый минерал с содержанием около 6% калия и 9% воды, имеющий на дифрактограмме хотя и размытые, но все же характерные для слюд рефлексы, составляющие целочисленную серию. На термограммах имеются три эндотермических эффекта, близких к отмеченным выше. Емкость катионного обмена 20—35 мг·экв/100 г, т. е. в 5 раз меньше, чем у вермикулита. Иллиты подразделяются на ди- и триоктаэдрические разности (Брэдли, Грим, 1965). Наши данные показывают, что кроме глинистого триоктаэдрического иллита существует крупночешуйчатая его разновидность.

Выводы

1. Начальное выветривание железисто-магнезиальных слюд представляет собой процесс ионного обмена между межпакетным калием и катионом, находящимся в растворе. Вынос элементов из октаэдрического и триоктаэдрического минерала практически не происходит.

2. Ионный обмен протекает до конца при наличии в водах достаточного количества ионов Mg^{2+} или Ca^{2+} .

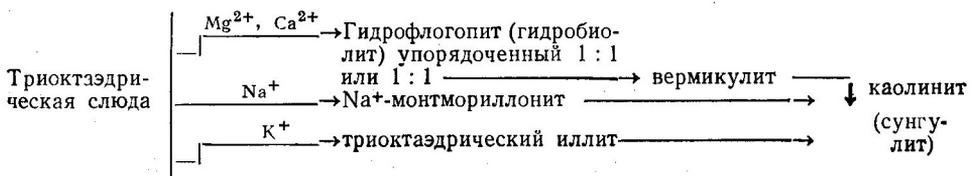
3. При преобладании в водах калия или натрия процесс затормаживается, и вместо вермикулита образуются триоктаэдрический иллит или Na-монтмориллонит.

4. Одновременно с катионным обменом начинается окисление двухвалентного железа. Процесс этот протекает значительно быстрее, чем вынос калия. Результатом его является снижение отрицательного заряда слюдяного пакета и соответственно обменной емкости вновь образующихся минералов (гидрофлогопит, триоктаэдрического иллита, вермикулита).

5. Выщелачивание железисто-магнезиальных слюд — процесс стадийный. В качестве промежуточного минерала между слюдой и вермикулитом возникает упорядоченный смешанно-слоистый гидрофлогопит, аналогичный широко распространенным глинистым упорядоченным смешанно-слоистым образованиям.

6. Конечное выветривание магнезиально-железистых слюд сопровождается гидролизом промежуточных минералов и переходом их в каолинит или сунгулит в зависимости от состава исходных пород и типа выветривания.

7. В настоящее время в общем процессе выветривания слюды могут быть выделены следующие стадии:



В зависимости от конкретных геологических условий отдельные стадии могут быть пропущены, или же процесс может быть прерван на любой из них. Продукт гидратации флогопита, имеющий на рентгенограмме серии отражений флогопита и вермикулита, за промежуточную стадию нами не принимается и рассматривается как обычная смесь разных минералов.

7. Учитывая большое значение Mg^{2+} и Ca^{2+} для образования вермикулита, наиболее чистые разности этого минерала следует искать в корах выветривания слюдосодержащих пород, где мог осуществляться ионный обмен с участием этих катионов (ультраосновные, основные породы, зоны контакта этих пород с гнейсами и сланцами).

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев А. П.* Минералогическая характеристика вермикулита Ковдорского месторождения и некоторые вопросы его генезиса. — В кн.: «Материалы совещания по проблемам вермикулита. Апатиты». Изд. Кольск. фил. АН СССР, 1963.
- Афанасьев А. П.* Минералогия доледниковой коры выветривания Кольского полуострова и приуроченных к ней месторождений вермикулита. Изд-во «Наука», 1966.
- Афанасьев А. П.* Итоги и перспективы изучения доледниковой коры выветривания на Кольском полуострове. — В кн. «Геологическое строение, развитие и рудоносность Кольского полуострова. Апатиты». Изд. Кольск. фил. АН СССР, 1968.
- Афанасьев А. П.* О зависимости свойств вермикулита от состава обменных катионов. — Записки Всес. мин. об-ва, 1969, вып. 5.
- Бобров Б. С., Горбатый Ю. Е., Эпельбаум М. Б.* Фазовые соотношения в зональных кристаллах гидрослюд. — В кн. «Экспериментальные и теоретические исследования минеральных равновесий». Изд-во «Наука», 1968.
- Брэдли У. Ф., Грим Р. Э.* Слюдистые минералы глин. — В кн. «Рентгенографические методы изучения и структура глинистых минералов». Изд-во «Мир», 1965.
- Дьяконов Ю. С.* О закономерностях чередования слоев в смешаннослойных структурах вермикулит-биотит. — Кристаллография, 1962, 7, вып. 6.
- Дьяконов Ю. С.* Рентгенографическое определение смешаннослойных минералов (гидробиотитов), промежуточных между биотитом и вермикулитом. — В кн. «Рентгенография минерального сырья». Вып. 4. Изд-во «Недра», 1964.
- Дьяконов Ю. С.* О структурных изменениях биотитов при гидратации. — Докл. АН СССР, 1964, 154, № 6.
- Дьяконов Ю. С., Львова И. А.* О превращении триоктаэдрических слюд в вермикулит. — Докл. АН СССР, 1967, 175, № 2.
- Ефимов И. А., Косинцева Л. Г.* Апатит, слюды, гидрослюды и вермикулит в массивах Красноармейского ультраосновного щелочного комплекса (Северн. Казахстан). — В кн.: Химическое и гонорудное сырье Казахстана. Алма-Ата, изд-во «Наука», 1968.
- Кухаренко А. А. и др.* Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатов Кольского полуострова и Северной Карелии. Изд-во «Недра», 1965.
- Мак-Юан Д. М. К., Амил А. Р., Браун Г.* Смешаннослойные глинистые минералы. — В кн. «Рентгенографические методы изучения и структура глинистых минералов». Изд-во «Мир», 1965.
- Петров В. П., Токмаков П. П.* Генезис, состав и свойства вермикулита. — В кн. «Материалы совещания по проблемам вермикулита. Апатиты». Изд. Кольск. фил. АН СССР, 1963.
- Петров В. П., Токмаков П. П.* Природа и генезис сунгулита. — Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 2.
- Петров В. П., Токмаков П. П.* Последовательность выветривания магнезиально-железистых слюд и влияние геохимических условий на выветривание. — В кн.: «Калиновые месторождения и их генезис. Докл. сов. геол. на XXIII сессии МГК». Изд-во «Наука», 1968.
- Слукин А. Д.* Крупные кристаллы каолинита из коры выветривания щелочных ультраосновных пород Чадобецкого поднятия. — В кн. «Кора выветривания». Вып. 10. Изд-во «Наука», 1968.
- Токмаков П. П.* Ковдорское месторождение вермикулита и условие его образования. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 48.
- Франк-Каменецкий В. А.* Природа структурных примесей в минералах. Изд. ЛГУ, 1964.
- Basset W. A.* Origin of the vermiculite deposit at Libby Montana. — Amer. Miner., 1959, 33, № 11—12.
- Basset W. A.* Role of hydroxyl orientation in mica alteration. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1960, 71, № 4.
- Bradley W. F., Serratos I. M.* A Discussion of the water content of vermiculite. — Clays and clay minerals, 1960, 5.
- Granquist W. T., Kennedy J. V.* Sorption of water at high temperatures on certain clay mineral surfaces. Correlation with Lattice Fluoride. — Clays and clay minerals, Pergamon press, 1967, 27.
- Gruner I. W.* Vermiculite and hydrobiotite structure. — Amer. Miner., 1934, № 12.