

Смешанослойные* биотит-вермикулиты из вермикулитовых месторождений Болгарии

Дечко Стефанов

Stefanov, D. 1991. Interstratified biotite-vermiculites from Bulgarian vermiculite deposits. — *Geochem, Mineral. and Petrol.*, 28, 35-45.

The vermiculite deposits of Bulgaria show a great variety of interstratified minerals of the biotite-vermiculite type. In analyzing the diffraction patterns of interstratified biotite-vermiculites, it should be taken into account that the varying proportions of vermiculite layers present ($w_{(B)}$) and the varying amounts of constituent Ca-cations in the vermiculite interlayers have a combined effect on the basal reflections, i. e. their interplanar distances.

The content of Ca-cations (f_{Ca}) in the interstratified biotite-vermiculite have been calculated: Mg-hydrobiotites, (Mg, Ca)-hydrobiotites, Mg-biotite-vermiculites and (Mg, Ca)-biotite-vermiculites.

The randomly interstratified biotite-vermiculites contain about 5, 15, 30—35 and 40—44% vermiculite interlayers. A group of samples has been identified as typical hydrobiotite of $w_{(B)} \sim 0,5$, $CV < 0,75$ and diffraction patterns having series of basal reflections of $d_{(001)} = 24,5 \text{ \AA}$. Several samples have been found to contain an interstratified biotite-vermiculite of $w_{(B)} \sim 0,6$.

Key words: interstratified minerals, hydrobiotite, randomly interstratified biotite-vermiculite, vermiculite deposits.

Address: D. Stefanov — Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia.

Введение

При исследовании вермикулитовых месторождений Болгарии впервые установлены смешанослойные биотит-вермикулиты. Детальные рентгеновские дифрактометрические исследования этих минералов позволили уточнить соотношение между биотитовыми и вермикулитовыми слоями, характер обменных катионов в межслоях вермикулитов и их другие кристаллохимические особенности, которые являются объектом рассмотрения в настоящей статье. Полученные результаты, в сочетании с данными об исходных минералах — биотит-флогопитах и конечных продуктах — вермикулитах, использовались для выяснения генезиса вермикулитовых месторождений у нас.

Все исследованные материалы получены М. Желязковой-Панайотовой и ее сотрудниками, которым автор выражает сердечную благодарность.

В болгарской геологической литературе данные о вермикулитах указаны в статьях Барской (1958, 1972), Желязковой-Панайотовой (1960, 1989) и Zheljaskova-Panajotova (1989).

Вермикулитовые месторождения и минерализации группированы в 4 районах: в Родопах — Авренско, Ардинско и Велинградско и в Средногорье — Ихтиманско.

Вермикулиты образовались за счет ультрабазитов, метабазитов и других разновидностей пород. В результате метасоматоза эти породы превратились в триоктаэдричные слюды. По рентгенографическим данным (Стефанов, 1991) присутствуют как конечные члены биотит и флогопит, также и промежуточные члены ряда биотит-флогопит, которые в тексте обозначены под общим наименованием „биотит“. Позже, во время процессов выветривания, которым были подвергнуты эти породы, из-за гидратации биотит-флогопитов, образовались вермикулитовые межслои в их структуре и таким образом формировались смешанослойные минералы типа биотит-вермикулит с различным содержанием вермикулитовых слоев. Конечным продуктом этого процесса является вермикулит, который образовал большие промышленные месторождения.

Материалы и методика исследования

Смешанослойные биотит-вермикулиты установлены в следующих месторождениях и рудопроявлениях: в Родопах — Аврен (Ардинско), Дорково (Велинградско), Чубрика и Срынско (Ардинско) и Камилски дол и Средногорье — Белия камак и Данковец (Ихтиманско). От исследованных всего 91 пробы, смешанослойные биотит-вермикулиты установлены в 23 пробах. Подробно проанализирована дифракционная картина 16 проб, из которых разграничены самостоятельные базальные рефлексы. Остальные пробы содержат только примеси этих минералов и поэтому зарегистрированы только единичные базальные рефлексы.

Рентгеновская дифракционная картина смешанослойных минералов представлена исключительно базальными рефлексами. Вот почему при рентгеновских экспериментах использовались преимущественно прессованные порошковые препараты, которые частично ориентированны и поэтому хорошо регистрировались базальные рефлексы. В отдельных случаях использовались и ориентированные препараты, полученные посредством съемки мозаики из тонких чешуек, наклеенных на стеклянной плитке.

Порошковые дифрактограммы сняты на автоматическом дифрактометре D-500, Симменс, на медном монохроматизированном излучении 40 kV, 30 mA со скоростью счетчика 1° за 1 min или 2° за 1 min.

Кристаллохимическая характеристика смешанослойных биотит-вермикулитов

Смешанослойные минералы, состоящие из переслоения биотитовых (А) и вермикулитовых (В) слоев, установлены впервые Гугенг (1934), который дал им наименование „гидробиотиты“. До этого времени это наименование использовалось для биотитоподобных минералов с лишней водой, чье присутствие впервые объяснялось участием вермикулитовых слоев в структуре этих минералов.

Некоторые авторы (Дьяконов, 1964, 1981; Львова, Дьяконов, 1973) используют понятие „гидробиотиты“ как общее наименова-

ние смешанослойных биотит-вермикулитов, независимо от соотношения биотитовых и вермикулитовых слоев. В настоящем изложении использована терминология, рекомендованная Номенклатурным комитетом IAPGA для смешанослойных минералов (Стефанов, 1986, Bailey, 1982). Наименованием „гидробиотиты“ обозначены только упорядоченные биотит-вермикулиты. Все остальные смешанослойные минералы обозначены как неупорядоченные смешанослойные биотит-вермикулиты. В природе установлены как упорядоченные, так и неупорядоченные разновидности смешанослойных биотит-вермикулитов (Дьяконов, 1964, 1981; Львова, Дьяконов, 1973; Brindley et al., 1983; Černý, 1972; Göttinger, 1986; Weiss, 1980).

От анализа распространения природных смешанослойных биотит-вермикулитов с разным содержанием вермикулитовых слоев ($w_{(B)}$) Дьяконов (1964, 1981) оформляет следующие основные выводы: содержание $w_{(B)}$ меняется в границах 0—0,5; при маленьких стоимостях $w_{(B)}$ слои В разделяются большими блоками А; при $w_{(B)}=0,3 \div 0,5$ в структуре преобладают фрагменты VA^2V и VAV и в случаях, когда резко преобладают первые при $w_{(B)}=0,33$ образуется упорядоченная структура A^2VA^2V , а резкое преобладание второго фрагмента при $w_{(B)}=0,5$ ведет к образованию упорядоченной структуры $AVAV$. . . ; самые распространенные гидробиотиты с относительно малыми ($0 \leq w_{(B)} \leq 0,1$) и повышенными ($0,3 \leq w_{(B)} \leq 0,5$) содержаниями слоев В.

По характеру обменных межслойных катионов, также как при вермикулитах, разграничиваются Mg-, Ca-, Na-, (Mg, Ca)- и (Mg, Ca, Na)-биотит-вермикулиты (Дьяконов, 1981).

Мономинеральные смешанослойные биотит-вермикулиты в изучаемых месторождениях почти отсутствуют. Обычно они регистрируются вместе с вермикулитом, иногда с биотитом, а в отдельных случаях — три минерала вместе. На дифрактограммах проб П-62б, П-62г, 98 и 342 из Парапандовцы, 398 из Белия камак и А-70 из Аврен регистрируются хорошо разграниченные рефлексы вермикулита, гидробиотита $AVAV$. . . и биотита. В этом случае их рентгенографическая диагностика сделана на основе следующих рефлексов: 24 и 12,5 Å для гидробиотита, 14,4 Å для вермикулита и 10,1 Å для биотита (Černý, 1972), а также 3,57 Å для вермикулита, 3,52 Å для гидро биотита и 3,35 Å для биотита (Göttinger, 1986).

Исследованные смешанослойные биотит-вермикулиты анализированы в соответствии с природным процессом гидратации. Вот почему как исходной рассматривается структура биотита, в которой с гидратацией появляются слои вермикулита, количество которых растет и таким образом формируются смешанослойные биотит-вермикулиты до формирования типичных вермикулитов.

Так как посредством рентгенодифрактометрических исследований вермикулитов изучаемых месторождений (Стефанов, 1991) установлено, что присутствуют преимущественно Mg-вермикулиты, при анализе дифракционных картин смешанослойных биотит-вермикулитов для вермикулитовых слоев использована $d_{(001)} = 14,34$ Å.

Возникновение в биотитовой структуре даже совсем малых количеств вермикулитовых межслоев вызывает изменения базальных рефлексов. В начальных стадиях гидратации перемещения базальных рефлексов еще не замечаются, но изменяются их интенсивности и ширины (Дьяконов, 1964). Дифракционная картина, зарегистрированная на дифрактограммах пробы АЗ-61 Зорница, характеризуется относительно заниженной интенсивностью и очень четко выраженным расширением базальных рефлексов первых порядков (рис. 1). Наблюдается также расширение пика (006) по сравнению

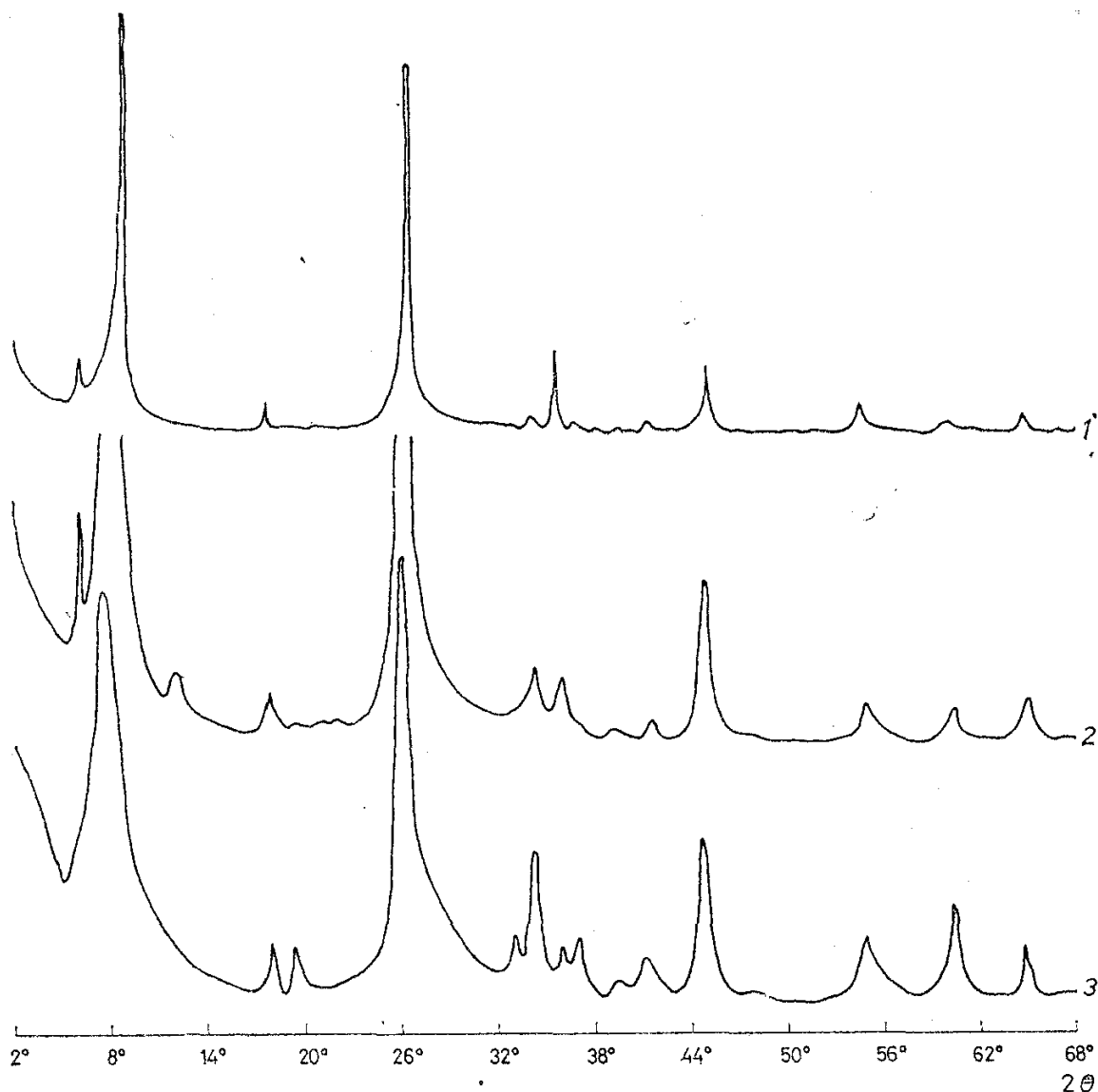


Рис 1. Дифрактограммы неупорядоченного биотит-вермикулита, содержащего: 1 — 5% вермикулитовых слоев ($\omega_{(B)}=0,05$) и примесь вермикулита из Зорницы, обр. АЗ-61; 2 — 15% вермикулитовых слоев ($\omega_{(B)}=0,15$) и примесь вермикулита из Аврена, обр. А-70; 3 — 36% вермикулитовых слоев ($\omega_{(B)}=0,36$) и примесь вермикулита из Белого камня, обр. 133; Cu , $\text{K}\alpha$ -излучение

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns for randomly interstratified biotite-vermiculites with: 1 — 5% vermiculite layers ($\omega_{(B)}=0,05$) and vermiculite admixture for sample АЗ-61, Zornica; 2 — 15% vermiculite layers ($\omega_{(B)}=0,15$) and vermiculite admixture for sample А-70, Avren; 3 — 36% vermiculite layers ($\omega_{(B)}=0,36$) and vermiculite admixture for sample 133, Beliја Kamak; Cu , $\text{K}\alpha$ -radiation

с (007), который остается постоянным по положению и интенсивности, так как не влияет количество вермикулитовых слоев. Эти особенности дифракционной картины по мнению Дьяконова (1981) характерны для смешанослойных биотит-вермикулитов, содержащих менее 5% вермикулитовых слоев.

От смешанослойных биотит-вермикулитов с $0,1 \leq \omega_{(B)} \leq 0,15$, согласно схеме Дьяконова (1981), зарегистрирован представитель только в пробе А-70 Аврен. Его дифракционная картина (рис. 1) характеризуется относительно широкими базальными рефлексами, межплоскостные расстояния которых соответствуют $\omega_{(B)}=0,15$.

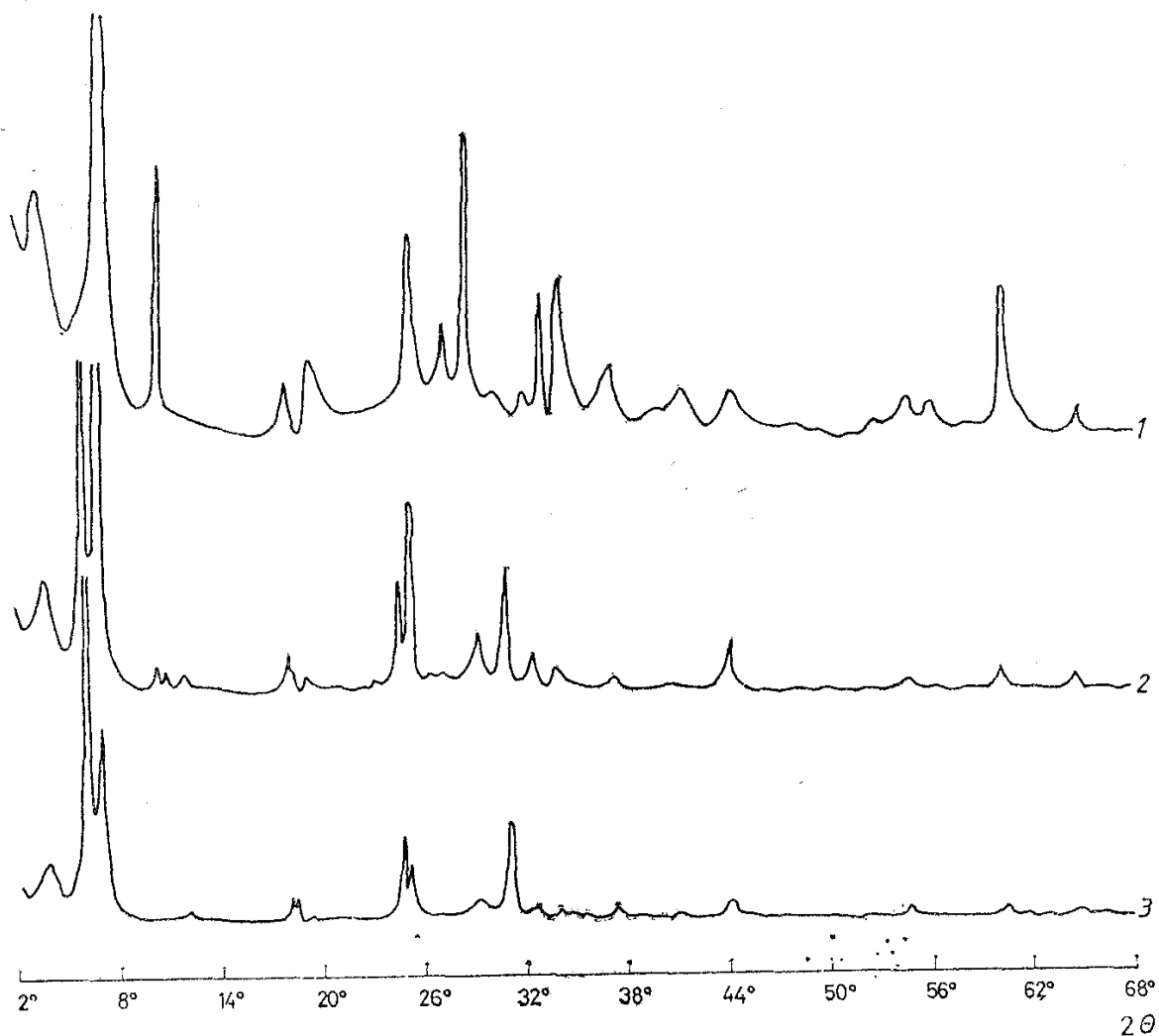


Рис. 2. Дифрактограммы: гидробиотита (упорядоченного 1:1 биотит-вермикулита), содержащие: 1 — 52% вермикулитовых слоев ($w_{(B)}=0,52$) из Дорково, обр. 13; 2 — 54% вермикулитовых слоев ($w_{(B)}=0,54$), вермикулит и примесь биотита из Аврена, обр. А-54; 3 — неупорядоченного биотит-вермикулита, содержащий 59% вермикулитовых слоев ($w_{(B)}=0,59$) из Аврена, обр. А-28; Cu , $\text{K}\alpha$ -излучение

Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns for: hydrobiotites (regular 1:1 interstratified biotite-vermiculite) with: 1 — 52% vermiculite layers ($w_{(B)}=0,52$) for sample 13, Dorkovo; 2 — 54% vermiculite layers ($w_{(B)}=0,54$), vermiculite and biotite admixture for sample A-54, Avren; 3 — randomly interstratified biotite-vermiculite with 59% vermiculite layers ($w_{(B)}=0,59$) and vermiculite for sample A-28, Avren; Cu , $\text{K}\alpha$ -radiation

Большая часть смешанослойных биотит-вермикулитов из исследованных вермикулитовых месторождений содержат большой процент слоев вермикулита ($w_{(B)} > 0,3$). Поэтому их дифракционные картины близкие к таковым гидробиотитов.

Имея в виду профиль базальных рефлексов, некоторые пробы представляют смесь продуктов с различной степенью гидратации, представлены смешанослойными минералами различными, но близкими соотношениями биотитовых и вермикулитовых слоев. На дифрактограммах это проявляется посредством расширения рефлексов, в результате наложения близких рефлексов, которые невозможно разграничить как самостоятельные. Типичными примерами в этом отношении являются пробы 133, 134 и 452 из Белия камак (рис. 1). Около 11,5—11,7 Å наблюдается очень широкий и асимметричес-

Таблица 1

Экспериментальные данные о вычислении и результатах количества вермикулитовых слоев

Данные о вычислении	Гидробиотиты						Белия камак
	Mg-гидробиотиты		(Mg, Ca)-гидробиотиты				
	ЮАР	Дорково	Камилски дол	Аврэн	Аврэн	Белия камак	
	—	13	Кд-1	А-49	А-54	398	
РД-1344	1412	1317	1161	1300	1459	1454	
$\bar{d}_{(001)}$	24,39	24,48	24,42	24,63	24,54	24,59	23,91
Δd	0,04	0,08	0,07	0,12	0,02	0,09	0,53
CV	0,19	0,46	0,48	0,67	0,66	0,47	2,89
$w_{(B)}$	0,50	0,53	0,49	0,55	0,56	0,54	0,34
$w_{(B)Mg}$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,37
d_B	14,39	14,39	14,43	14,44	14,47	14,47	14,32
$w_{(B)} (Mg, Ca)$	0,48	0,52	0,48	0,54	0,53	0,51	0,34
f_{Ca}	0,06	0,06	0,13	0,14	0,19	0,19	—
$w_{(B)} \text{ ср}$	0,50	0,52	0,50	0,54	0,54	0,54	0,36

Означения: $\bar{d}_{(001)}$, Δd , CV и $w_{(B)}$ — данные, полученные по методике Brindley et al. средняя стоимость $w_{(B)}$, определенного по двум методикам.

кий рефлекс, который представляет сбор (002) гидробиотита $A^2BA^2B \dots$ с $d_{(002)} = 11,5 \text{ \AA}$ и (001) нескольких различных смешанослойных биотит-вермикулитов с $w_{(B)} < 0,15$ и $d_{(001)} = (10,7 \div 10,0) \text{ \AA}$. Присутствием последних можно объяснить хорошо выраженную асимметрию к стороне больших брагговских углов. То же самое явление наблюдается и при более высоких порядках базальных рефлексов. Анализ межплоскостных расстояний 001 показывает, что регистрирован очень слабо интенсивный рефлекс около 27 \AA , однако характерный рефлекс для гидробиотита $A^2BA^2B \dots$ при $16-17 \text{ \AA}$ не наблюдается. Весьма большие стоимости коэффициента вариаций ($CV = 2,64 \div 3,35$) для этих минералов (табл. 1) показывают, что отсутствует строгая периодичность при чередовании слоев.

На основе требований AIRPA (Bailey, 1982) исследованные смешанослойные биотит-вермикулиты можно разделить на две группы. Пробы 13/88 Дорково (рис. 2), Кд-1/87 Камилски дол, А-49 и А-54, Аврэн (рис. 2) и 398 Белия камак, а также и проба из ЮАР* (табл. 1) имеют $CV < 0,75$, и поэтому считается, что они представлены упорядоченными 1:1 биотит-вермикулитами, несущими самостоятельное имя „гидробиотиты“. Все остальные пробы имеют $CV > 0,75$ и поэтому обозначены как неупорядоченные смешанослойные биотит-вермикулиты.

Количественное соотношение биотит/вермикулит уточняется по методикам Дьяконова (1981) и Brindley et al. (1983).

В статье Brindley et al. (1983) анализируется соотношение биотит/вермикулит от 40/60 до 60/40, т. е. смешанослойные биотит-вермикулиты, которые близки к упорядоченным биотит-вермикулитам-гидробиотитам. Используется компьютерная программа Рейнольдса для расчета дифракционных данных смешанослойных структур, применяемая специально для биотит-вермикулитов, и модифицированный метод Меринга, которым рассчитаны данные 33,50% и 67% вермикулитовых слоев. Конечные результаты даны в таблицах и графиках, посредством которых непосредственно возможно

* Проба из ЮАР использована для сравнения в качестве типичного гидробиотита.

Неупорядоченные смешанослойные биотит-вермикулиты									
Mg-биотит-вермикулиты				(Mg, Ca)-биотит-вермикулиты					
Белия камак	Срынско	Белия камак	Аврэн	Чубрика	Белия камак	Белия камак	Данковец	Дорково	Дорково
134	—	135	А-28	Ч-6	452	395	Д-415а	Др-1	21
1455	1408	1456	1158	1322	1450	1457	1274	1316	1409
23,62	23,54	24,03	24,61	24,28	23,95	24,69	24,32	24,65	25г 37
0,48	0,30	0,26	0,20	0,26	0,64	0,17	0,16	0,19	0,28
2,64	1,80	1,36	1,16	1,51	3,35	0,94	0,86	1,22	1,60
0,33	0,40	0,43	0,59	0,43	0,32	0,60	0,46	0,59	0,58
0,35	0,40	0,46	0,50	0,44	0,35	0,50	0,50	0,50	0,50
14,29	—	14,38	14,41	14,45	14,45	14,45	14,47	14,52	14,63
0,30	0,39	0,39	0,59	0,42	0,33	0,57	0,41	0,56	0,63
—	—	0,05	0,09	0,15	0,16	0,16	0,19	0,27	0,44
0,33	0,40	0,43	0,59	0,43	0,33	0,59	0,44	0,57	0,60

(1983); $w_{(B)} Mg$, d_B , $w_{(B)} (Mg, Ca)$ — по методике Дьяконова (1981); $w_{(B)cp}$ —

сравнить экспериментальные данные исследуемых проб. От анализа Δd и CV видно, что они меняются симметрично согласно отношению 50/50 биотит/вермикулит. Для смешанослойных минералов с отношением биотит/вермикулит в интервалах 55/45 и 45/55 выполняется условие $CV < 0,75$, и для них используется наименование гидробиотиты. Следовательно, для этих минералов кроме критерия $CV < 0,75$ возможно использовать в качестве второго критерия отклонение отношения 50/50 — оно не может быть больше 5%.

При сравнении экспериментальных данных исследованных проб с табличными и графическими данными Brindley et al. (1983) (табл. 1) получились следующие результаты.

1. Данные для $d_{(001)}$, Δd и CV для проб 13/88 Дорково и Кд-1/87 Камилски дол показали хорошее совпадение для отношения 50/50. Для проб А-49 и А-54 Аврэн и 398 Белия камак отмечаются большие отклонения $d_{(001)}$ из-за присутствия Ca^{2+} -катионов в вермикулитовых межслоях, при хорошем совпадении Δd и CV .

2. Сравнение с табличными данными, полученными по методикам Рейнольдса и Меринга, показало, что анализированные смешанослойные биотит-вермикулиты содержат между 30—60% вермикулитовых слоев. Для 6 проб (13/88 Дорково, Кд-1/87 Камилски дол, А-49 и А-54 Аврэн, 398 Белия камак и проба из ЮАР) получились результаты около 50% вермикулитовых слоев. Для остальных проб: 30—36% — обр. 133, 134 и 452 Белия камак, 40—45% для проб 4—6/87 Чубрика, Д-415а Данковец, 135 Белия камак и проба Срынско; 55—60% для проб А-28 Аврэн (рис. 2), 21/80 и Др-1/87 Дорково и 395 Белия камак.

3. Вышеуказанные результаты повторились и при использовании миграционных кривых, построенных данными по методам Рейнольдса и Меринга, а также и посредством графики, отражающей зависимость между количеством биотитовых слоев и величиной 2θ для следующих рефлексов: 002—003, 007—008, 008—009 и 0,012—0,013. Обобщенные стоимости для количества вермикулитовых слоев в анализированных смешанослойных биотит-вермикулитах по этой методике даны на табл. 1 в горизонтальном ряду с обозначением $w_{(B)}$.

В статье Дьяконова (1981) проанализировано количественное соотношение биотит/вермикулит как для типичных Mg-гидробиотитов, так и для (Mg, Ca)-гидробиотитов с различным содержанием Ca-катион.

Сравнение экспериментальных данных для $d_{(001)}$ анализированных смешанослойных биотит-вермикулитов с миграционными кривыми, отражающими изменения $d_{(001)}$ Mg-гидробиотитов в зависимости от содержания вермикулитовых слоев — $w_{(B)Mg}$ (табл. 1), показывает следующие особенности: 1) для всех гидробиотитов получаются стоимости $w_{(B)Mg} \approx 0,50$ или немного больше; 2) для неупорядоченных смешанослойных биотит-вермикулитов получаются весьма разнообразные данные: $w_{(B)Mg} = 0,35 \div 0,40$ для обр. 133, 134, 452, Белия камак и проба Срынско; $w_{(B)Mg} \approx 0,45$ для обр. 135 Белия камак и Ч-6/87 Чубрика; $w_{(B)Mg} > 0,50$ для остальных проб, однако точную стоимость $w_{(B)Mg}$ нельзя определить, потому что графики рассчитаны до $w_{(B)Mg} = 0,50$.

Анализ средней стоимости $\bar{d}_{(001)}$ исследованных смешанослойных биотит-вермикулитов показал, что большая часть из них имеют $\bar{d}_{(001)} > 24,4 \text{ \AA}$ (Mg-гидробиотиты имеют $d_{(001)} = 24,4 \text{ \AA}$). Это обусловлено двумя причинами: участие более 50% вермикулитовых слоев в структуре смешанослойных минералов; участие Ca^{2+} -обменных катионов в вермикулитовых слоях смешанослойных минералов. Эти вопросы проанализированы на основе исследованных Дьяконовым (1981) (Mg, Ca)-гидробиотитов, математических зависимостей между межплоскостными расстояниями базальных рефлексов — $d_{(001)}$, количества (Mg, Ca)-вермикулитовых слоев — $w_{(B)Mg, Ca}$, средней высоты тех же самых слоев — d_B , и концентрации Ca^{27+} в них — f_{Ca} . Для всех исследованных смешанослойных минералов полученные результаты этих величин даны на табл. 1. Абсолютные квадратические ошибки при средних стоимостях $w_{(B)} = 0,3 \div 0,5$ для исследованных проб следующие: $\Delta w_{(B)} = 0,02 \div 0,03$, $\Delta d_B = 0,04 \div 0,03$ и $\Delta f_{Ca} = 0,07 \div 0,04$. На основе f_{Ca} основные две группы — гидробиотиты и неупорядоченные смешанослойные биотит-вермикулиты, делятся на несколько подгрупп (табл. 1), а именно: Mg-гидробиотиты ($f_{Ca} < 0,1$); (Mg, Ca)-гидробиотиты ($0,1 < f_{Ca} < 0,2$); Mg-биотит-вермикулиты ($f_{Ca} < 0,1$); (Mg, Ca)-биотит-вермикулиты ($0,1 < f_{Ca} < 0,5$).

Рассмотрим коротко характеристики отдельных подгрупп последовательно. При конечных заключениях всегда имеется в виду точность, которой определяются соответствующие величины.

Часть Mg-гидробиотитов (обр. 13/88 Дорково и проба из ЮАР) содержат минимальное количество (6%) Ca^{2+} -обменных катионов, из-за чего изменения в высоте вермикулитовых слоев ($d_B = 14,39 \text{ \AA}$) также минимальные, и поэтому, если вычислить $d_{(001)}$ гидробиотита, получается $24,44 \text{ \AA}$, которая близкая к таковой Mg-гидробиотита. Для концентрации вермикулитовых слоев получаются $w_{(B)} = 0,48$ и $0,52$. Все результаты в сочетании с $CV < 0,75$ дают основание сделать заключение, что исследованные минералы двух проб этой подгруппы являются Mg-гидробиотитами.

(Mg, Ca)-гидробиотиты содержат между 10 и 20% Ca^{2+} в вермикулитовых слоях, что отражается более существенно на d_B ($14,43$ — $14,47 \text{ \AA}$) и соответственно $d_{(001)}$ ($24,42$ — $24,63 \text{ \AA}$). Для концентрации $w_{(B)}$ получены стоимости $0,48$ — $0,54$. Хорошо иллюстрируется взаимное влияние концентрации вермикулитовых слоев и количество обменного Ca^{2+} , например, образец Кд-1/87 имеет $w_{(B)} = 0,48$, $f_{Ca} = 0,13$ и $d_{001} = 24,42 \text{ \AA}$, а образец А-49 — $w_{(B)} = 0,54$, $f_{Ca} = 0,14$ и $d_{(001)} = 24,63 \text{ \AA}$. Все эти данные в сочетании с $CV < 0,75$ дают основание отнести исследованные минералы к (Mg, Ca)-гидробиотитам.

Mg-биотит-вермикулиты содержат незначительные количества Ca^{2+} в

обменных позициях вермикулитовых слоев (0—9%), что непосредственно отражается на d_B . В этой подгруппе оформляются две разновидности, которые отличаются существенно по количеству вермикулитовых слоев: пробы 133 и 134 — Белия камак, и проба из Срынско не содержат обменных Са-катионов и 35—40% вермикулитовых слоев и поэтому имеют $d_{(001)}$ (23,54—23,91 Å), следовательно, они являются типичными Mg-биотит-вермикулитами; пробы 135 Белия камак и А-28 Аврен содержат минимальные количества (5—9%) обменных Са-катионов, соответственно 43% и 59% вермикулитовых слоев, которые изменяют $d_{(001)}$ до 24,61 Å. В случае получается суммирование влияния участия Ca^{2+} как обменного катиона и большее количество вермикулитовых слоев.

(Mg, Ca)-биотит-вермикулиты представлены несколькими пробами, которые различаются существенно по $\omega_{(B)}$ и f_{Ca} . При этих пробах отчетливо проявляются две тенденции, влияющие непосредственно на $d_{(001)}$. Из данных на табл. 1 хорошо видна закономерность между f_{Ca} и d , т. е. при увеличении количества Ca^{2+} увеличивается и толщина слоя вермикулитов: $f_{\text{Ca}}=0,15$, $d_B=14,45$ Å; $f_{\text{Ca}}=0,16$, $d_B=14,45$ Å; $f_{\text{Ca}}=0,19$, $d_B=14,47$ Å; $f_{\text{Ca}}=0,27$, $d_B=14,52$ Å; $f_{\text{Ca}}=0,44$, $d_B=14,63$ Å. Влияние количества (Mg, Ca)-вермикулитовых слоев, повлиявших на Ca^{2+} , отражается на стоимости $d_{(001)}$ как следует: $\omega_{(B)}=0,41$, $d_{(001)}=24,32$ Å; $\omega_{(B)}=0,42$, $d_{(001)}=24,28$ Å; $\omega_{(B)}=0,56$, $d_{(001)}=24,65$ Å; $\omega_{(B)}=0,63$, $d_{(001)}=25,07$ Å. Имея в виду, что эти пробы имеют $CV > 0,75$ и вышеуказанные результаты, они относятся к неупорядоченным смешанослойным (Mg, Ca)-биотит-вермикулитам.

На дифрактограммах исследованных материалов не наблюдались асимметрические рефлексы (001), интенсивность которых резко уменьшается к маленьким 2θ , а постоянно к большим 2θ , что по мнению Дьяконова (1964) является указанием присутствия совсем малых количеств биотитовых слоев в структуре вермикулита.

По мнению Дьяконова (1981) и Львова, Дьяконова (1973) в природе встречаются смешанослойные биотит-вермикулиты максимально с 50% вермикулитовых слоев. Они считают, что биотит-вермикулиты, имеющие более 50% вермикулитовых слоев, встречаются очень редко, и наверно они неустойчивые в природных условиях и поэтому быстро превращаются в вермикулиты. Посредством использования монокристаллических рентгеновских методов Weiss (1980) доказал смешанослойные биотит-вермикулиты, содержащие 53 и 60% вермикулитовых слоев. По данным порошковой дифрактометрии эти минералы содержат смешанослойный биотит-вермикулит с $\omega_{(B)}=0,48$. От той же самой пробы исследованы 4 монокристалла с $\omega_{(B)}=0,12 \div 0,60$. Досих пор в литературе не описаны смешанослойные биотит-вермикулиты с $\omega_{(B)} > 0,5$, зарегистрированные посредством порошковой дифрактометрии. Количественная методика Дьяконова (1981) позволяет определить точно количество вермикулитовых слоев в исследованных смешанослойных биотит-вермикулитах, независимо от присутствия Ca^{2+} в качестве обменного катиона. Для нескольких проб мы определили средние стоимости $\omega_{(B)} > 0,5$ (табл. 1).

Некоторые вермикулиты (А-30, А-31 и А-42, Аврен, Ч-4, Чубрика и К-3/88 Ксстандово) характеризуются относительно более широкими и асимметрическими рефлексами. Эти особенности вызваны, вероятно, присутствием небольших количеств биотитовых слоев в структуре вермикулита. Изменение интенсивности характеризуется плавным уменьшением в сторону малых браговских углов и более быстрым спадом в сторону больших углов. Асимметрию с обратной тенденцией — более быстрый спад к большим браговским углам, Дьяконов (1964) объясняет присутствием малых количеств биотитовых межслоев в структуре вермикулита.

Генезис смешанослойных биотит-вермикулитов

Слоистые силикаты являются важным индикатором физико-химических и термодинамических условий их образования, а также и более поздних процессов, оказывающих влияние на них во время их существования. Смешанослойные минералы как часть слоистых силикатов обладают теми же самыми качествами, регистрируя обычно промежуточные стадии процессов, чем дают очень полезную информацию. Генезис филосиликатов в вермикулитовых месторождениях Болгарии обсуждался М. Желязковой-Панайотовой (Желязкова-Панайотова, 1989; Zhelezkova-Panajotova, 1989) и Стефановым (1991).

На основе рентгенодифрактометрических данных в исследованных вермикулитовых месторождениях установлены как исходные минералы триоктаэдрические слюды — биотит-флогопиты, а конечный продукт экзогенных минералообразующих процессов представлен вермикулитом. Смешанослойные биотит-вермикулиты занимают промежуточное положение, и таким образом становится возможным уточнить, что природный процесс гидратации первичных биотит-флогопитов протекал согласно схеме: биотит-флогопиты → смешанослойные биотит-вермикулиты → вермикулит. Присутствие смешанослойных биотит-вермикулитов с различным содержанием вермикулитовых слоев (от 5 до 60%) также является доказательством в пользу этого утверждения. От анализа пространственных соотношений между биотитом, смешанослойными биотит-вермикулитами и вермикулитами в месторождениях вермикулита Болгарии наблюдается тенденция, что в самых низких уровнях преобладает биотит, в более высоких появляются смешанослойные биотит-вермикулиты, а в самых высоких уровнях присутствует вермикулит (Стефанов, 1991). Эти закономерности подтверждают экзогенный генезис вермикулита, получающийся в качестве конечного продукта при гидратации первичных биотит-флогопитов. Промежуточные стадии этого процесса фиксированы смешанослойными биотит-вермикулитами с различным содержанием вермикулитовых слоев.

Заключение

В результате проведенных рентгенодифрактометрических исследований смешанослойных биотит-вермикулитов из болгарских вермикулитовых месторождений получились следующие более важные результаты.

1. Установлено большое разнообразие смешанослойных минералов типа биотит-вермикулит. При анализе их дифракционной картины учитывается комбинированное влияние разных количеств вермикулитовых слоев $w_{(B)}$, а также и участие разных количеств Са-катионов в вермикулитовых межслойных пространствах.

2. В вермикулитовых месторождениях Болгарии зарегистрированы неупорядоченные смешанослойные биотит-вермикулиты, содержащие 5, 15, 30—35 и 40—44% вермикулитовых слоев.

3. Установлены типичные гидробиотиты, т. е. упорядоченные 1:1 биотит-вермикулиты, содержащие около 50% вермикулитовых слоев, с $d_{(001)} = 24,5 \text{ \AA}$ и $CV < 0,75$.

4. В нескольких пробах установлен неупорядоченный биотит-вермикулит, содержащий около 60% вермикулитовых слоев ($w_{(B)} \approx 0,6$). Посредством порошковой дифрактометрии до сих пор описаны только смешанослойные биотит-вермикулиты с $w_{(B)} \leq 0,5$. Weiss (1980) доказывает присутствие

смешанослойных биотит-вермикулитов с $\omega_{(B)} > 0,5$ посредством монокристаллических рентгеновских исследований.

5. Регистрированы вермикулиты, содержащие малые количества биотитовых слоев в своей структуре.

6. Посредством методики Дьяконова (1981) вычислено количество обменных Са-катионов в смешанослойных биотит-вермикулитах, при этом разграничены Mg-гидробиотиты, (Mg, Са)-гидробиотиты, Mg-биотит-вермикулиты и (Mg, Са)-биотит-вермикулиты.

7. Смешанослойные биотит-вермикулиты с различными количествами вермикулитовых слоев толкуются как промежуточные продукты ряда биотит → смешанослойные биотит-вермикулиты → вермикулиты, который осуществляется при вермикулитизации первичных триоктаэдрических слюд.

Л и т е р а т у р а

- Барска, С. 1958. Вермикулити от Крумовградско. — Год. СУ, Геол.-геогр. фак., 51, кн. 2 — Геология, 133—140.
- Барска, С. 1972. Вермикулитови месторождения в Ихтиманска Средна гора. I. Пегматити и ултрабазити. — Сп. Бълг. геол. д-во, 33, № 2, 153—164.
- Дьяконов, Ю. С. 1964. Рентгенографическое определение смешанослойных минералов (гидробиотитов, промежуточных между биотитом и вермикулитом). — В: Рентгенография минерального сырья, — М., Недра, 4, 135—144.
- Дьяконов, Ю. С. 1981. Новые данные о разновидностях и идентификации гидробиотитов. — В: Кристаллохимия минералов. Л., Наука, 39—46.
- Желязкова-Панайотова, М. 1960. Голямокаменянската група ултрабазитови масиви и тяхната хромитоносност. — Год., СУ, Геол.-геогр. фак., 53, кн. 2 — Геология, 59—142.
- Желязкова-Панайотова, М. 1989. Вермикулити и вермикулитови находища в България. — Год. СУ, Геол.-геогр. фак., 82, кн. 1 — Геология (под печат).
- Львова, И. А., Ю. С. Дьяконов, 1973. К минералогии вермикулитов месторождений СССР. — Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., 166, № 3, 110—145.
- Стефанов, Д. 1986. Класификационна схема и номенклатура на слоистите силикати, включващи глинестите минерали. — Сп. Бълг. геол. д-во, 51, № 3, 115—121.
- Стефанов, Д. 1991. Кристаллохимия и генезис на вермикулитите в България. — Geol. Balc., 21 (под печат).
- Bailey, G. W. 1982. Nomenclature for regular interstratification. — Am. Mineral., 67, No 3-4, 394-398.
- Brindley, G. W., P. E. Zalba, G. M. Bethke. 1983. Hydrobiotite, a regular 1:1 interstratification of biotite and vermiculite layers. — Am. Mineral., 68, No 3-4, 420-425.
- Černý, P. W. 1972. Phlogopite, hydrophlogopite and vermiculite from Hermanov, Czechoslovakia. — N. Jb. Miner. Mh., 5, 203-209.
- Göttinger, M. A. 1986. Continuous biotite-hydrobiotite-vermiculite transitions in the original specimen "Hydrobiotit" Schauf (1982) from the serpentinites near Krenze, ČSSR. — N. Jb. Miner. Mh., 4, 163-171.
- Gruner, J. W. 1934. The structure of vermiculites and their collapse by dehydration. — Am. Mineral., 19, No 12, 557-575.
- Weiss, Z. 1980. Single-crystal X-ray study of mixed structures of vermiculite and biotite (hydrobiotites). — Clay Miner., 15, 275-281.
- Zheljaskova-Panajotova, M. 1989. The Balkan Peninsula — a new vermiculite-bearing province. — C. R. Bulg. Acad. Sci., 42, No 11, 75-78.

Одобрена 24. IX. 1990 г.

Accepted September, 24. 1990