

Смесенослоести биотит-вермикулити от изветрителна кора в Западните Родопи

Дечко Стефанов

Stefanov, D. 1994. Interstratified biotite-vermiculites from a weathering crust in Western Rhodopes. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 29, 7-16.

A great variety of randomly interstratified minerals of the biotite-vermiculite type has been found in weathered biotite schists near the village of Krushevo (Western Rhodopes). Natural samples and grain-size fractions of 0.05-0.01 mm and below 0.01 and 0.002 mm were examined. All samples contain various proportions of the two main groups of interstratified biotite-vermiculites characterized by the following quantities of constituent vermiculite layers ($w_{(V)}$): $0 < w_{(V)} \leq 0,1$ and $0,3 \leq w_{(V)} \leq 0,5$.

The natural sample and the 0,05-0,01 mm fraction are dominated by interstratified biotite-vermiculites of $w_{(V)} = 0,45$ and $0,33$ with a minimum quantity of various representatives of the other group having $0 < w_{(V)} \leq 0,1$. The grain-size fractions finer than 0,01 and 0.002 mm are characterized by interstratified minerals of $w_{(V)} \sim 0,08-0,09$ as the predominant constituent and minor quantities of $w_{(V)} > 0,3$ varieties.

The X-ray diffractometry data are used as criteria for evaluating the degree of hydration of the original trioctahedral micas on the basis of the quantity of interstratified biotite-vermiculites present and of the ratio between the constituent biotite and vermiculite layers.

Key words: interstratified biotite-vermiculites, X-ray diffractometry, weathering crust, hydration, Western Rhodopes.

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

Изветрителната кора в Западните Родопи (Гоцеделчевско) е изучена от Тодорова (1986). Минералният състав на глините, които я изграждат, е определен чрез дериватографски изследвания на естествени образци и фракции под 0,002 mm. Установен е следният полиминерален състав: монтморилонит, байделит, хидрослюда и каолинит. За образец 95а от биотитовите шисти е установена тенденция към образуване на хидрослюди по биотита.

Обект на изследването са засегнати от изветрителните процеси биотитови шисти от докамбрийски метаморфни скали от района на с. Крушево, Гоцеделчевско (Тодорова, 1986)¹.

Чрез детайлни рентгенодифрактометрични изследвания се прецизира минералният състав на изветрелите биотитови шисти, кристалохимичните характеристики на присъстващите филосиликати и се правят някои генетични изводи въз основа на минераложките данни.

¹ Пробите, включително и различните фракции, са любезно предоставени от Т. Тодорова, за което авторът ѝ изказва сърдечна благодарност.

Материали и методика на изследванията

Изследван е обр. 95 от изветрели биотитови шисти от района на с. Крушево, Гоцеделчевско, от които са изучени: а) РД-639 — нефракционирана проба — не е отделена фракция по гранулометричен състав, а е обработена с електромагнит и бромформ, като е изучен по-лекият компонент; б) РД-638б — фракция 0,05—0,01 mm; в) РД-638а — фракция под 0,01 mm и г) РД-638 — фракция под 0,002 mm.

Рентгеновите дифракционни спектри са заснети на автоматичния рентгенов дифрактометър D-500, Сименс, на медно, монохроматично лъчение, със скорост на брояча 1°/min или 2°/min. Използвани са пресовани прахови препарати, които са частично ориентирани и затова се регистрират, както базалните рефлексии, така също и рефлексите *hkl*.

Минерален състав на изветрителните продукти

Рентгеновата дифракционна картина на изследваните изветрителни продукти се отличава с голям брой рефлексии, малка част от които са тесни и симетрични, а по-голямата част са широки и много често с асиметричен профил. От анализа на рентгеновите данни се вижда, че изследваните материали са полиминерални смеси. Типични представители на триоктаедричните слюди, които в статията са означени като „биотит“, тъй като не е възможно да се разграничат отделните представители от редицата биотит — флогопит, не са установени. Регистрирани са силно интензивни, но широки и асиметрични рефлексии 10,8—10,3 Å, които в съответствие с останалите базални рефлексии отнасяме към неподредените смесенослоести биотит-вермикулити, които съдържат малък процент вермикулитови слоеве. Някои от изследваните фракции имат дифрактограми с интензивни рефлексии около 12 Å, които принадлежат на смесенослоести биотит-вермикулити, съдържащи относително голям процент (20—50%) вермикулитови слоеве. Всички изследвани фракции имат серия от тесни и симетрични рефлексии, кратни на 14,3 Å, които отнасяме към вермикулита.

Рентгеновата дифракционна картина не се влияе от насищането с органични течности (глицерин), следователно не присъствуват самостоятелни набъбващи минерали, нито смесенослоести минерали с набъбващи слоеве. Разграничаването на вермикулита от смесенослоестите биотит-вермикулити е направено въз основа на рефлексите 24, 12 и 3,52 Å за биотит-вермикулитите и 14,4 и 3,57 Å за вермикулита (Сегну, 1972; Cötzingер, 1986).

Повечето от фракциите съдържат и малки количества кварц, а фракцията под 0,002 mm само примес от този минерал.

Сложният минерален състав на изследваните изветрителни продукти, съдържащи смесенослоести биотит-вермикулити, вермикулит и кварц е причината понякога трудно да се разграничат отделни самостоятелни рефлексии на определен минерал, които да послужат за определяне на едни или други кристалохимични характеристики.

Кристалохимични характеристики на филосиликатите

Вермикулит

Рентгеновата дифракционна картина на вермикулита се отличава със серия тесни и симетрични базални рефлекси 14,4, 7,2, 2,86 Å и други, които са слабо интензивни, следователно вермикулитът присъствува с малки количества в изследваните изветрителни продукти.

Въз основа на рентгенодифрактометричните данни могат да се определят типът и количеството на обменните катиони на вермикулитите. Като се има предвид, че Mg-вермикулит има $d_{(001)}=14,34$ Å, Са-вермикулит — $d_{(001)}=14,98$ Å, а анализираният вермикулит — $d_{(001)}=14,46$ Å, може да се направи изводът, че той съдържа главно Mg-обменни катиони, но така също и неголямо количество Са-обменни катиони, следователно може да се характеризира като (Mg, Са)-вермикулит.

Смесенослоести биотит-вермикулити

Смесенослоестите минерали, които съдържат биотитови и вермикулитови слоеве, имат еднакви силикатни слоеве и само различни междуслоевни пространства, тъй като биотитът съдържа K^+ катиони, а вермикулитът — Mg^{2+} и Ca^{2+} катиони и слоеве водни молекули. В статията се използват наименованията, препоръчани от Номенклатурния комитет на AIPEA за смесенослоестите минерали (Bailey, 1982). Специално за смесенослоестите биотит-вермикулити се използва наименованието „хидробиотит“ за подредения 1:1 смесенослоест биотит-вермикулит, а за всички останали — неподредени смесенослоести биотит-вертикулити.

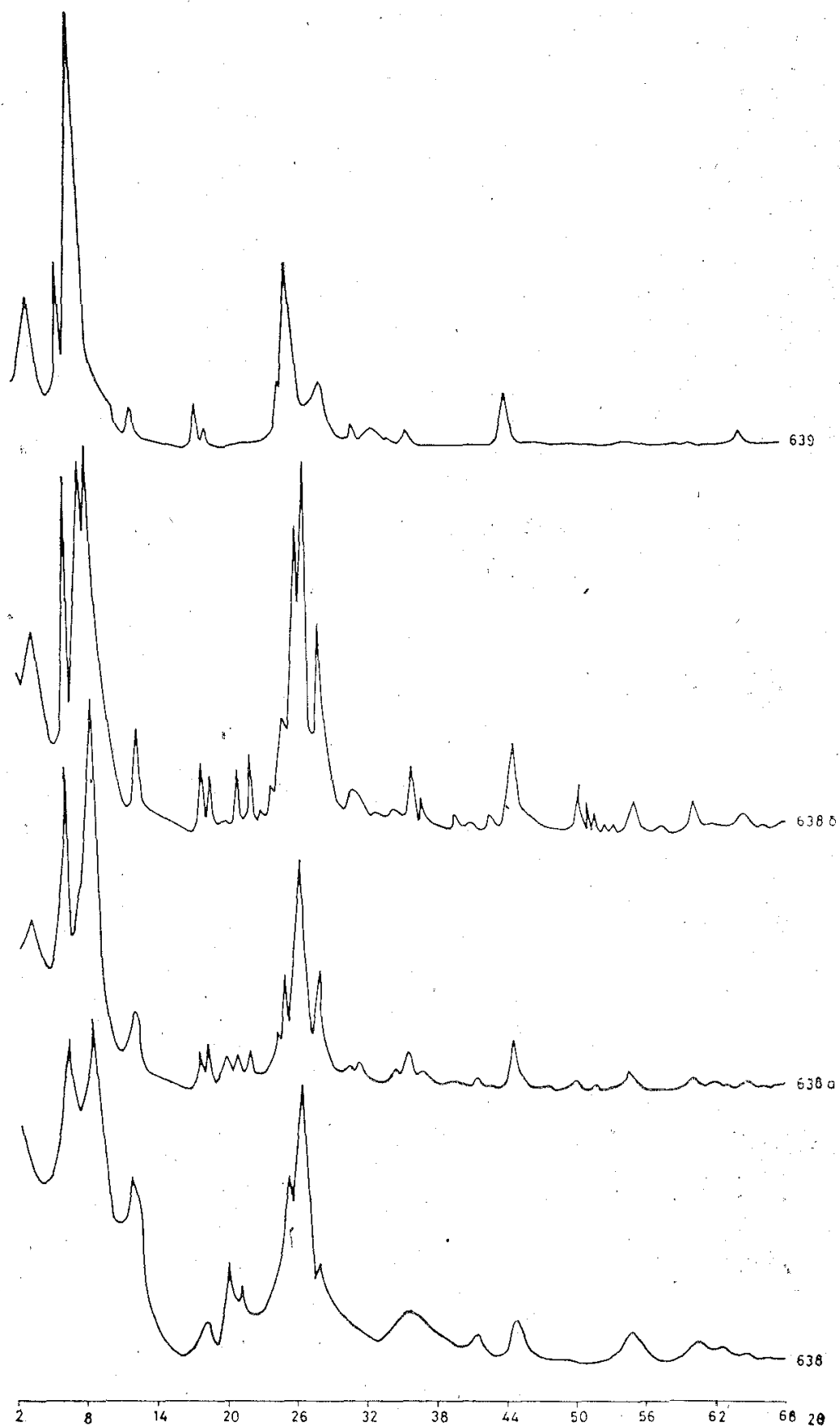
Смесенослоестите биотит-вермикулити имат разнообразни дифракционни картини, което се обуславя от: а) химическите разновидности; б) структурните разновидности и в) нееднородността на природните образци (Дъяков, 1964).

Различията в дифракционните картини (фиг. 1 и 2) на изследваните материали се дължат и на трите споменати фактора, които ще бъдат разгледани съвместно, тъй като те се проявяват едновременно и са взаимно свързани.

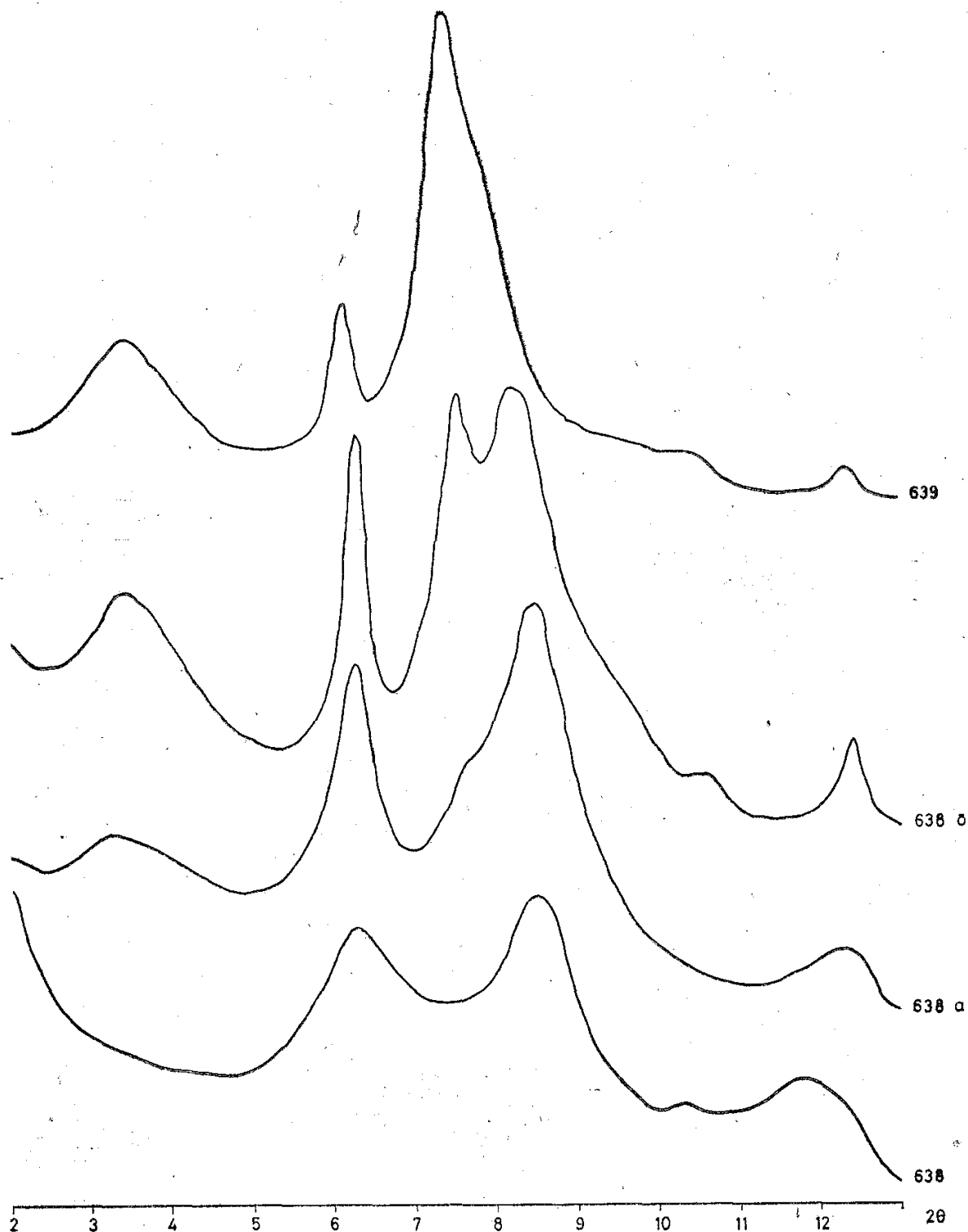
За степента на изветряне, респективно хидратацията на биотита, се съди по характера на рентгеновата дифракционна картина. За целта се анализират освен междуплоскостните разстояния и интензитетите на базалните рефлекси, така също и конфигурацията (профилът) на същите, тъй като понякога те са тесни и симетрични, а в други случаи са широки и асиметрични.

При най-началните стадии на хидратацията биотитовият рефлекс 10 Å се разширява и леко се премества към страната на малките браговски ъгли. Наблюдава се също разширение и отслабване на 003 и 004. С увеличаване на хидратацията 001 се разцепва на два рефлекса при 10,5 и 8,9 Å, а между 003 и 004 се появяват нови рефлекси при 3,17 и 2,6 Å. Като допълнителен критерий за малка хидратация може да послужи разширението на 006 и 008 спрямо 007, който не се изменя от хидратацията. При количество на вермикулитовите слоеве около 30% ($w_{(B)}=0,3$) се наблюдава преместване на рефлекса 10,6 Å до 11,4 Å, като заедно с това се изменя положението на цялата съвокупност от базални рефлекси (Дъяков, 1964, 1981).

Всички описани особености на рентгеновата дифракционна картина на смесенослоестите биотит-вермикулити се наблюдават на дифрактогра-



Фиг. 1. Дифрактограми ($2\theta=2\div 68^\circ$) на неподредени смесенослоести биотит-вермикулити и вермикулит от обр. 95, изветрял биотитов шист от с. Крушево: 639 — нефракционирана проба (обработена с електромагнит и бромформ); 638b — фракция 0,05—0,01 mm; 638a — фракция под 0,01 mm; 638 — фракция под 0,002 mm, Cu K α -лъчение
 Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns ($2\theta=2\div 68^\circ$) of randomly interstratified biotite-vermiculites and vermiculite from sample 95, weathered biotite schist, Krushevo: 639—natural sample (treated by electromagnet and bromophorm; 638b — fraction 0,05—0,01 mm; 638a — fraction < 0,01 mm; 638 — fraction < 0,002 mm; Cu K α -radiation



Фиг. 2. Детайл от фиг. 1 ($2\theta = 2 \div 13^\circ$)
 Fig. 2. Detail of Fig. 1 ($2\theta = 2 \div 13^\circ$)

мите от изследваните фракции от обр. 95. Следователно може да се направи предварителният извод, че в изследваните материали е регистрирано голямо разнообразие от смесенослоести биотит-вермикулити, съдържащи от 0 до около 50% вермикулитови слоеве.

Нашите експериментални данни потвърждават твърдението на Дъжконов (1981), че в природата се срещат най-често смесенослоести биотит-вермикулити с $0 < \omega_{(B)} \leq 0,1$ и $0,3 \leq \omega_{(B)} \leq 0,5$. Тези от първата група имат дифракционна картина, близка до тази на биотита с всички споменати по-

горе особености. Смесенослоестите минерали от втората група имат дифракционни картини, които са близки до тази на хидробиотита, обаче с по-големи или по-малки отклонения в $d_{(001)}$ и интензитета на базалните рефлексии.

Чрез експерименталните рентгенодифрактометрични данни от изследваните материали добре се илюстрира влиянието на нееднородността на изветрителните продукти. В един и същ образец присъствуват смесенослоести биотит-вермикулити с различно количество вермикулитови слоеве (от минимално до близо до 50%), както и типичен вермикулит.

Рентгеновите дифракционни спектри се получават чрез участието на голям брой кристали и затова методът се счита за статистически. Силно интензивните, резки и симетрични базални рефлексии от смесенослоестите биотит-вермикулити характеризират съвкупност от голям брой кристали, съдържащи едно и също количество вермикулитови слоеве. Смесенослоести минерали с други съотношения биотит/вермикулит, но с малки количества в пробата, не могат да формират самостоятелни рефлексии, тъй като те се наслаgват със съседни близки рефлексии и в резултат на това се получава деформация на обичайно симетричния профил на базалните рефлексии, която се изразява като разширение и асиметрия в определена посока. Точно такива дифракционни картини се наблюдават в изследваните изветрителни продукти.

При анализа на експерименталните дифракционни картини на смесенослоестите биотит-вермикулити най-голямо внимание е отделено на най-интензивния рефлекс $001/002$ ($001_{\text{биотит}}/002_{\text{хидробиотит}}$) (фиг. 2). Ако се поставят $d_{(001/002)}$ на нефракционираната проба (РД-639) — 12 Å, фракцията 0,05—0,01 mm (РД-638б) — 11,7 и 10,8 Å, фракцията под 0,01 mm (РД-638а) — 10,4 Å и фракцията под 0,002 mm (РД-638) — 10,3 Å, се набелязва тенденция към намаляване стойностите на $d_{(001/002)}$. Този експериментален факт може да се тълкува като признак за намаляване на количеството на вермикулитовите слоеве в смесенослоестите биотит-вермикулити в същия ред.

На дифрактограмата от нефракционираната проба (РД-639) е регистриран силно интензивен рефлекс с максимум около 12 Å, който се разглежда като $001/002$ на смесенослоест минерал, близък до хидробиотита. Профилът на същия обаче се характеризира със значителна ширина и добре изразена асиметрия към големите браговски ъгли, без да могат да се разграничат отделни максимуми (фиг. 2). Тази асиметрия се интерпретира като доказателство за присъствие на цяла поредица от неподредени смесенослоести биотит-вермикулити, съдържащи от 0 до около 50% вермикулитови слоеве. Количеството на тези минерали обаче е незначително и затова тяхното сумарно влияние се изразява чрез деформацията на най-интензивните рефлексии към страната на по-малките междуплоскостни разстояния, където те биха се регистрирали. Наличието на интензивен максимум около 12 Å характеризира присъствието на преобладаващия смесенослоест биотит-вермикулит с точно определено съотношение биотит/вермикулит, който ще бъде подробно анализиран.

Дифракционната картина на фракцията 0,05—0,01 mm (РД-638б) се характеризира с два максимума в същата дифракционна област — 11,7 и 10,8 Å и отново плавно спадане на интензитета към големите браговски ъгли (фиг. 2). Предлага се следната интерпретация: а) присъствуват със значителни количества два добре обособени смесенослоести минерала със самостоятелни дифракционни картини, обаче съдържащи различни количества вермикулитови слоеве, и б) присъствува съвкупност от неподредени смесенослоести биотит-вермикулити (с малки количества на всеки един от

тях) с различни, но близки помежду си количества на вермикулитовите слоеве.

Дифракционната картина на фракцията под 0,01 mm (РД-638а) в тази област съдържа само един широк и дифузен рефлекс с максимум около 10,4 Å, който има ясно изразена асиметрия към малките браговски ъгли и дори слабо загатнат рефлекс около 11—12 Å, а така също и плавно спадане на интензитета към големите браговски ъгли. Тази фракция съдържа смесенослоест минерал с твърде различни съотношения биотит/вермикулити, обаче с малки количества и затова се получава този характерен профил на рефлекса 001/002.

Дифракционната картина на фракцията под 0,002 mm (РД-639) по общия си характер напълно съвпада с картината за фракцията под 0,01 mm (РД-638а). Интерпретацията на дифракционните данни е същата, както за РД-638а.

Ще разгледаме по-подробно структурните и химичните особености на регистрираните смесенослоести биотит-вермикулити.

На дифрактограмите от нефракционираната проба (РД-639) и фракцията 0,05—0,01 mm са регистрирани серия от базални рефлекси до 007/00.18, междуплоскостните разстояния на които съответствуват на средни стойности за $d_{(001)}$, както следва: РД-639 — $\bar{d}_{(001)}=24,43$ Å и коефициент на вариациите — $CV=0,97$; РД-638б — $\bar{d}_{(001)}=24,12$ Å и $CV=2,44$. От тези данни следва, че и двете проби не отговарят на изискванията за подредени смесенослоести минерали (Bailey, 1982) и затова се приема, че присъствуват неподредени смесенослоести биотит-вермикулити.

За уточняване на структурните и химичните особености на анализиранияте смесенослоести биотит-вермикулити с $w_{(B)} > 0,3$ са използвани методиките на Дьяконов (1981) и Grindley et al. (1983).

При непосредствено сравняване на експерименталните данни с табличните и графичните данни от статията на Grindley et al. (1983), построени чрез компютърната програма на Рейнолдс, специално пригодена за смесенослоестите биотит-вермикулити и модифицирания метод на Меринг, се установява присъствие на около 45% вермикулитови слоеве за РД-639 и 40% за РД-638б.

По методиката на Дьяконов (1981) се отчита комбинираното влияние върху междуплоскостните разстояния на базалните рефлекси, както на количеството на вермикулитовите слоеве ($w_{(B)}$), така също и на количеството на Са-обменни катиони (f_{Ca}) във вермикулитовите междуслоеви. Използването на миграционните криви на Дьяконов показва присъствие на 40—42% вермикулитови слоеве за РД-639 и 38% за РД-638б.

След прилагането на математическите зависимости между дифракционните данни (Дьяконов, 1981) се получиха следните крайни резултати.

Нефракционираната проба (РД-639) съдържа смесенослоест минерал със серия базални рефлекси с $d_{(001)}=24,43$ Å и $CV=0,97$, 43% вермикулитови слоеве ($w_{(B)}=0,43$) с 6% Са-обменни катиони ($f_{Ca}=0,06$) и $d_{(001)(MgCa)}=14,39$ Å. Въз основа на тези характеристики следва, че тази проба съдържа неподреден смесенослоест биотит-вермикулит с тенденция към подреждане.

Фракцията 0,05—0,01 mm (РД-638б) съдържа смесенослоест минерал със серия базални рефлекси с $d_{(001)}=24,12$ Å и $CV=2,44$, 33% вермикулитови слоеве ($w_{(B)}=0,33$) с 25% Са-обменни катиони ($f_{Ca}=0,25$) и $d_{(001)(MgCa)}=14,51$ Å. Тези характеристики са типични за неподредените смесенослоести биотит-вермикулити.

От същия тип неподредени смесенослоести биотит-вермикулити ($w_{(B)} \sim 0,3 \div 0,5$) присъствуват с много малки количества и във фракциите под

0,01 nm (РД-638а) и 0,002 nm (РД-638). Те нямат самостоятелни дифракционни рефлексии, чрез които да се уточнят техните кристалохимични характеристики. Тяхното присъствие се предполага въз основа на асиметрията на пика 001/002 към страната на малките браговски ъгли, а на някои дифрактограми се наблюдава само загатнат рефлекс около 11—12 Å, който не е добре обособен (фиг. 2).

Неподредените смесенослоести биотит-вермикулити със самостоятелни дифракционни картини, съдържащи до 10% вермикулитови слоеве, са представени като преобладаващ компонент в РД-638а и РД-638. Използуването на миграционните криви и табличните данни на Д ъ я к о н о в (1981) показва, че те притежават около 8—9% вермикулитови слоеве ($w_{(B)} = 0,08 \div 0,09$).

Смесенослоестите биотит-вермикулити, които нямат обособени самостоятелни базални рефлексии, а се проявяват само като асиметрия на базалните рефлексии, не могат да бъдат характеризирани нито по отношение количеството на вермикулитовите слоеве, нито по вида и количеството на обменните катиони.

Дифракционните рефлексии на вермикулита (особено 001) от РД-639, 638б и 638а са типични за този минерал — тесни и симетрични (фиг. 1 и 2). Изключение правят вермикулитовите рефлексии от РД-638. Те са широки и с ясно изразена асиметрия към страната на големите браговски ъгли, което се счита (Д ъ я к о н о в, 1964) като доказателство за присъствие на много малки количества биотитови междуслоеви в структурата на вермикулита.

Генетични бележки въз основа на минераложки данни

Смесенослоестите биотит-вермикулити се образуват най-често при процесите на природната хидратация на биотита (Д ъ я к о н о в, 1964). Изследваните изветрели биотитови шисти от с. Крушево, Гоцеделчевско, са подходящ обект за генетични тълкувания въз основа на минераложките данни за техния състав. Установяването на няколко представители от смесенослоестите биотит-вермикулити с различно количество вермикулитови слоеве, както и на типичен вермикулит позволява да се възприеме следното генетично тълкувание. Първоначалните биотитови шисти са съдържали като първични минерали представители от редицата биотит-флогопит с различно съдържание на желязо. По време на изветрителните процеси се е осъществила хидратация, в резултат на която K^+ обменни катиони от междуслоеве на биотита постепенно се заместват от Mg^{2+} и Ca^{2+} обменни катиони заедно с водни молекули при едновременното окисление на Fe^{2+} в Fe^{3+} и неговото частично изнасяне (Л ъ в о в а, Д ъ я к о н о в, 1973). По този начин част от биотитовите междуслоеви се превръщат във вермикулитови междуслоеви и така се формират смесенослоестите биотит-вермикулити с все по-нарастващ брой вермикулитови слоеве, докато се оформи крайният продукт — вермикулитът. Следователно този процес схематично може да се представи като редицата биотит-флогопит → смесенослоести биотит-вермикулити → вермикулит.

Изследваната проба 95 представлява типичен пример, когато процесът на хидратацията засяга в различна степен отделни участъци от образеца. Това е в съгласие с изводите на W e i s s (1980), че праховата дифрактометрия дава средни стойности за количествата на двата типа слоеви и начина на подреждането им, докато монокристалните рентгенови изследвания показват, че количествата на двата типа слоеви и начинът на подреждането им варират от точка в точка.

Заклучение

Въз основа на рентгенодифрактометричните изследвания на няколко различни по гранулометричен състав фракции от обр. 95 от изветрели биотитови шисти в с. Крушево, Гоцеделчевско, могат да се направят следните обобщения:

1. Изветрителните продукти съдържат като основни компоненти представители от смесенослоести биотит-вермикулити, които съдържат различни количества вермикулитови слоеве. Второстепенен компонент е вермикулитът, който във фракцията под 0,002 mm съдържа минимални количества биотитови слоеве.

2. Разпределението на неподредените смесенослоести биотит-вермикулити в различните фракции от обр. 95 е следното: а) представителите с $0,3 \leq \omega_{(B)} \leq 0,5$, които имат дифракционна картина, близка до хидробиотита, са преобладаващият компонент в нефракционираната проба с $\omega_{(B)} = 0,43$, присъствуват с големи количества във фракцията 0,05—0,01 mm с $\omega_{(B)} = 0,33$ и с много малки количества във фракциите под 0,01 и 0,002 mm; б) представителите с $0 < \omega_{(B)} \leq 0,1$ присъствуват с големи количества във фракциите под 0,002 и 0,01 mm, както и в 0,05 — 0,01 mm и с много малки количества в нефракционираната проба. Очевидна е тенденцията за обогатяване на по-едрите фракции със смесенослоести биотит-вермикулити с по-голям процент вермикулитови слоеве.

3. Изветрителният процес е обхванал изцяло биотитовите шисти, тъй като не са регистрирани първични биотит-флогопити. Процесът обаче не е завършил напълно, защото крайният продукт — вермикулитът, присъствува с малки количества. Наличието на смесенослоести биотит-вермикулити с различно съдържание на вермикулитови слоеве като преобладаващи компоненти показва, че те са продукти от частична хидратация, която се е осъществила с различна активност в различните части на изветрителните продукти.

4. Рентгенодифрактометричните изследвания на изветрителните продукти, получени за сметка на триоктаедрични слюди (биотит-флогопити), позволяват не само да се регистрира изветрителният процес, но и да се даде приблизителна оценка за неговата активност и стадийност чрез характера на рентгеновата дифракционна картина на изветрителните продукти.

Литература

- 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.
- Львова, И. А., Ю. С. Дьяконов, 1973. К минералогии вермикулитов месторождений СССР. — Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., 166, No 3, 110—145.
- Тодорова, Т. 1986. Изветрителна кора в Южен Пирин и Западните Родопи. — Геохим., минерал, и петрол., 20—21, 155—165.
- Bailey, G. W. 1982 Nomenclature for regular interstratification. — Amer. Mineral., 67, 3—4, 394—398.
- Brindley, G. W., P. E. Z alba, G. M. Bethke. 1983. Hydrobiotite, a regular 1:1 interstratification of biotite and vermiculite layers. — Amer. Mineral., 68, 3—4, 420—425.
- Černý, P. W. 1972. Phlogopite, hydrophlogopite and vermiculite from Hermanov, Czechoslovakia. — N. Jb. Mineral. Mh. 5, 203—209.

- G ö t z i n g e r, M. A. 1986. Continuous biotite-hydrobiotite-vermiculite transitions in the original specimen "Hydrobiotit" Schauf (1882), from serpentinites near Kremze, ČSSR. — N. Jb. Mineral. Mh., 4, 163—171.
- W e i s s, Z. 1980. Single-crystal X-ray study of mixed structures of vermiculite and biotite (hydrobiotites). — Clay Miner. 15, 275—281.

Одобрена на 1. VII. 1991 г.

Accepted July 1, 1991