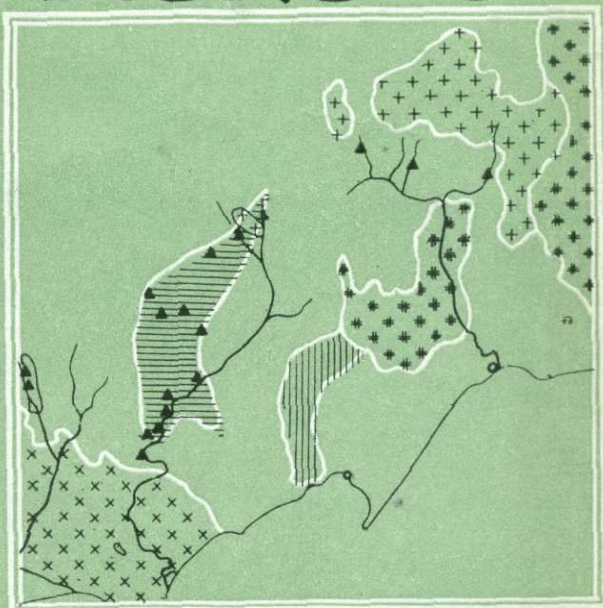


Б. Г. ЯКОВЛЕВ, А. А. КАРПЕНКО

ВЕРМИКУЛИТЫ И ГИДРОБИОТИТЫ УКРАИНСКОГО ЩИТА



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

Б. Г. ЯКОВЛЕВ, А. А. КАРПЕНКО

ВЕРМИКУЛИТЫ
И ГИДРОБИОТИТЫ
УКРАИНСКОГО
ЩИТА

7061

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКОВА ДУМКА» КИЕВ - 1976



553

Л47

УДК 553.678

Освещаются геологические закономерности размещения вермикулитовых месторождений Украинского щита, процессы вермикулитообразующего выветривания и условия формирования исходных биотитовосных комплексов пород. Рассмотрены особенности внутренней структуры вермикулитов и гидробиотитов Украинского щита, вопросы взаимосвязи структуры и химического состава гидрослюд. Показаны перспективы развития вермикулитовой сырьевой базы СССР.

Рассчитана на геологов, литологов, геохимиков.

Ответственный редактор
акад. АН УССР Лазаренко Е.К.

Рецензенты
канд. геол.-мин.наук Павляшин В.И.
канд. техн.наук Клибус А.В.

Редакция наук о Земле

Я 20805-314 295-76
M22I(04)-76

С Издательство "Наукова думка", 1976

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перспективы промышленного использования вермикулитов и гидробиотитов УССР связаны с развитием их сырьевой базы. Решение этой задачи имеет большое практическое значение и зависит от степени изученности вермикулитовых проявлений на Украинском щите. В основу книги, посвященной вермикулитеносности этого региона, положены данные, полученные авторами при изучении вермикулита в 1969-1972 гг., и фактический материал производственных организаций Министерства геологии УССР.

В монографии рассматриваются разновозрастные гранитоиды и их взаимоотношения с биотитсодержащими и ультраосновными породами. Этот вопрос имеет существенное практическое значение, так как ранее поиски вермикулит-гидробиотитовых месторождений на Украинском щите связывали с контактовыми ореолами гранитов и пегматитов. Приведенные в работе данные показывают, что биотитизация в гипербазитах и основных породах происходила до образования гранитов и связана с процессами формирования гнейсов. Поля пегматитовых хил вызывают лишь перекристаллизацию биотита или образуют локальные ореолы ослюденения, не имеющие промышленного значения. Это положение освещается в главе 2, посвященной особенностям геологического развития, петрографии и метаморфизму исходных для вермикулитообразования пород. Подчеркивается, что критерии вермикулитеносности Украинского щита значительно отличаются от поисковых признаков, принятых для каледонских формаций щелочных - ультраосновных пород и зон продуктивного ослюденения в складчатых областях, к которым приурочены основные запасы вермикулитов в СССР.

Вермикулитеносность Украинского щита, с одной стороны, связана с биотитизированными основными и ультраосновными породами, и, с другой - контролируется вермикулитовыми корами выветривания, представляющими собой слабо изученные образования. Протекающие в них процессы изучены с помощью многочисленных химических анализов, показывающих особенности изменения биотитов при вермикулитизации в породах различного состава.

В книге приводятся геологическое строение и промышленная характеристика вермикулит-гидробиотитовых месторождений Украины, содержатся новые данные о строении и типах вермикулитового сырья, физических и теплозащитных его свойствах (последние изучены совместно с Институтом технической теплофизики АН УССР). Даны рекомендации по практическому применению вспучивающихся гидрослюд.

Структура вермикулитов и гидробиотитов Украины изучена методами радиоспектроскопии, рентгеновского дифрактометра и дифференциального термоанализа (описана в заключительном разделе книги). Установленные явления позволяют глубже понять природу образования и вспучивания вермикулитов и помогают предугадывать их поведение в сложных технологических процессах.

Авторы выражают благодарность академикам АН УССР Н.П.Семеновенко и Е.К.Лазаренко за консультации и обсуждение результатов исследований, научным сотрудникам ИГФМ АН УССР И.В.Матяшу, А.М.Калиниченко, Ф.В.Польшину, Т.А.Герасенко, а также сотрудникам Министерства геологии УССР Л.П.Гоголю, П.П.Бочкову, А.Я.Каневскому, оказавшим им помощь в работе.

Глава I

ГРАНИТОИДЫ И ИХ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ С ПРОДУКТИВНЫМИ БИОТИТ-СОДЕРЖАЩИМИ ПОРОДАМИ

Определение поисковых признаков вермикулитовых месторождений Украинского щита (УЩ) во многом зависит от представлений о генезисе исходных биотитсодержащих пород. Вермикулит-гидробiotитовые проявления Украины обычно сопоставлялись с вермикулитовыми регионами, находящимися за пределами УЩ. Однако комплексы щелочных - ультраосновных пород, в которых сосредоточены основные запасы вермикулита в СССР, не известны в эродированной части УЩ. На Украине вермикулитовые проявления приурочены к комплексам метаморфогенных основных пород, к серпентинизированным гипербазитам и продуктам их регионального метаморфизма, к мезократовым биотитовым гнейсам и слюдястым сланцам, развитым в гнейсо-мигматитовых толщах. Биотитообразование в наиболее перспективных типах пород (основных и ультраосновных) до самого последнего времени связывали с процессами щелочного метасоматоза в контактовых зонах гранитов и пегматитов. В основу существующих представлений положены данные изучения вермикулитовых месторождений других районов СССР и зарубежных стран. Так, например, некоторые вермикулитопроявления Казахстана находятся в зонах гипербазитов и ослюдечение в этих случаях связывается с интрузиями гранодиоритов, плагиогранитов и гранит-аплитов (Боровиков, 1969). Биотитизация серпентинитов и продуктов их изменения под воздействием метасоматических процессов со стороны кислых, кислото-щелочных интрузий и пород их жильной серии отмечается на Урале, в Красноярском крае, на Дальнем Востоке, в Западной Сибири, а также в США (Техас, Мериленд, Пенсильвания), Франции, Болгарии и других регионах (Боровиков, 1969; Афанасьев и Атаманов, 1969). Интересно, что вермикулитопроявления, связанные с кислыми и щелочными интрузиями, наблюдаются главным образом в складчатых областях. Вермикулиты и гидробiotиты из выветрелых основных и ультраосновных пород УЩ, по мнению П.П.Боровикова (1969), образовались в

результате постмагматической биотитизации гипербазитов и габброидов. А.П.Афанасьев и А.А.Атаманов (1969) считают, что указанные продуктивные залежи относятся к типу "месторождений в комплексе ультраосновных, основных, щелочных, кислых интрузивных пород..."

Таким образом, ослонение основных и ультраосновных пород в вермикулитоносных районах УЩ, по представлениям предшествующих исследователей, развивалось при воздействии интрузий кислой или щелочной магмы. Источником биотитизации считались связанные с этими интрузиями постмагматические и сквозьмагматические растворы, а средой — основные и ультраосновные породы.

ПРИАЗОВЬЕ

Разновозрастные гранитные массивы значительно распространены в приазовской части УЩ. Однако главную роль в геологическом строении Приазовского региона играют мигматито-гнейсовые поля архейского возраста (Семеновко, 1955; Половинкиша, 1958; Усенко, 1958; Эйно́р, Вси́пчук, Цуканов, 1971). На их фоне различаются своеобразные "островки", сложенные более древними амфиболитами, мраморами, кальцифирами и железистыми кварцитами. Вытянутые участки локализации этих пород образуют западное и восточное крылья Мангушского синклиория. В восточном обрамлении преобладают железистые кварциты и карбонатные пачки, слагающие пологие складки. Биотитсодержащих пород здесь нет, а вмещающие мигматиты имеют лейкократовый облик. Отличительным признаком этих зон являются вытянутые "цепочки" магнитных аномалий в 10 000 — 60 000 гамм.

На западном крыле Мангушского синклиория мезо- и меланократовые комплексы пород образуют дугобразную полосу, обращенную выпуклой стороной к западу и простирающуюся почти на 50 км в субмеридиональном направлении. Они представлены клинопироксеновыми, гиперстенowymi, двупироксеновыми и иными амфиболитами, мезократовыми гнейсами и основными кристаллосланцами. Развитие железорудных кварцитов крайне незначительно. Как видно из схемы размещения исходных для вермикулитообразования пород Приазовья, в отмеченной полосе сосредоточена преобладающая часть биотитопоявлений (рис.1). Биотитоносные участки пространственно не связаны с гранитоидами и контролируются останцами более древних (домигматитовых) комплексов.

Граниты каменномогильского типа в бассейне Каратыша слагают массив площадью 9,5 км². По составу и строению они сопоставляются с гранитами близ с.Екатериновки. Каменномогильские граниты рассекают биотитоносную полосу на восточном крыле Мангушского синклиория. Участки

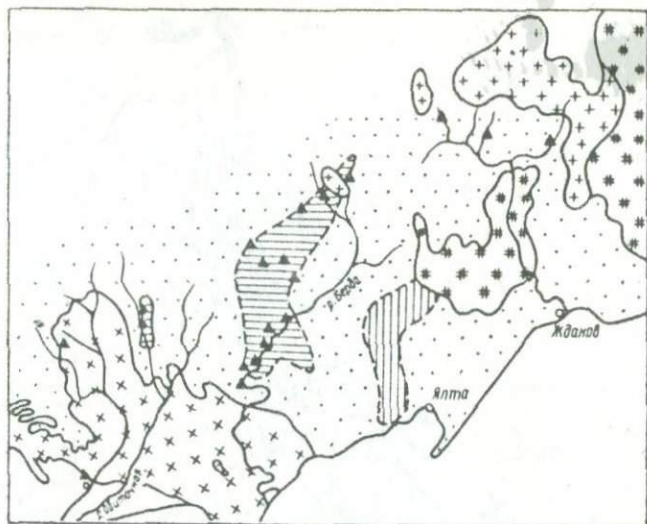


Рис. 1. Схема размещения биотитоносных основных пород и гранитных массивов в Приазовье;

1 - биотитопоявления; 2 - нормальные граниты; 3 - щелочные и близкие к ним граниты; 4 - плагиомигматиты Салтычанского антиклинория; 5 - район локализации железистых и карбонатных пород восточного крыла Мангушского синклинория; 6 - район сосредоточения амфиболитов, основных сланцев, железистых кварцитов и мраморов западного крыла Мангушского синклинория; 7 - гнейсо-мигматитовый комплекс.

оследенных основных пород развиты и на контакте с гранитами, и на значительном расстоянии от массива. При детальном рассмотрении Каменномогильский массив оказывается интрузией, пересекающей уже сформированные слюдиты, расположенные цепочкообразно (рис. 2). Между тем, с этими гранитами до самого последнего времени связывалась биотитизация основных пород каменномогильского гидробиотитового месторождения (Боровиков и др., 1969). Тела амфиболитов и основных кристаллосланцев содержат переменные количества биотита вне зависимости от степени приближения к гранитному массиву. Разломы во вмещающих гнейсах не прослеживаются в гранитах. Эти дизъюнктивы, по-видимому, заложены во время формирования магмопроводящих каналов и ныне залечены микроклиновыми обособлениями. Более мелкие оперяющие трещины ориентированы нормально к северо-восточному контакту гранитов. В месте сочленения гранитов и месторождения гидробиотита в юго-западной части наблюдается интенсивная микроклинизация вмещающих пород, образующая сложную по морфологии зону шириной 150 - 250 м. Северо-восточный ее контакт вскрыт эрозией и доступен наблюдению. Биотитовые гнейсы, примыкающие к массиву, содержат 15-25% биотита и в контактной зоне пронизаны густой сетью микроклино-

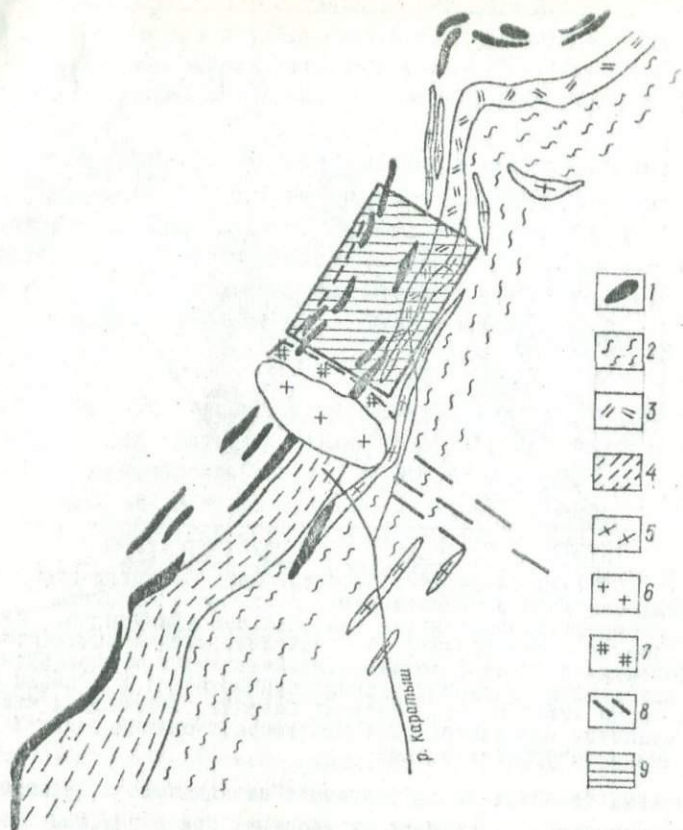


Рис. 2. Схема размещения биотитосных основных пород в районе Каменномогильского гранитного массива и рудного поля гидробiotитового месторождения (по Р.М.Полуновскому и А.И.Белевцевой с дополнениями автора):

1 - амфиболиты и основные кристаллосланцы, в разной степени биотитизированные; 2 - мигматиты биотитовые; 3 - гнейсы биотитовые; 4 - мигматиты аплитовидные; 5 - гнейсы гранат-биотитовые, биотит-графитовые и амфибол-биотитовые; 6 - каменномогильские граниты; 7 - зона контактов микроклинизации; 8 - дизъюнктивные нарушения; 9 - рудное поле гидробiotитового месторождения.

вых прожилков, а также импрегнируются микроклином, приобретая более лейкократовый облик. Мезократовые биотитовые гнейсы иногда сохраняются в виде останков среди новообразований. Процесс микроклинизации нередко сопровождается либо разложением биотита на мусковит и хлорит, либо его хлоритизацией. Это явление отражено на рис. 3.

В контактной зоне массива встречаются метасоматические участки гранитоподобных мигматитов с крупными (до 3 - 4 см в поперечнике) порфиробластами микроклина. Последние появляются

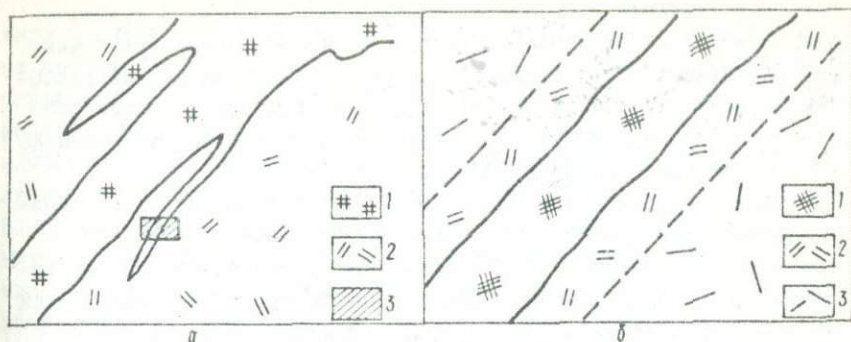


Рис. 3. Схема микроклинизации биотитовых гнейсов:
 а - в штуфе: 1 - кварц-микроклиновый прожилок, 2 - мезократовый гнейс; б - под микроскопом: 1 - микроклиновый прожилок, 2 - хлоритовая кайма, 3 - неизмененный мезократовый биотитовый гнейс.

в биотитовых гнейсах, в связи с чем содержание биотита в породе уменьшается до 1 - 2%.

"Рудное" гидробиотитовое поле прослеживается в направлении ведущего северо-восточного простирания метаморфических комплексов, в то время как гранитный массив вытянут с юго-востока на северо-запад вдоль серии дизъюнктивных нарушений. Поле биотитовых пород лишь в незначительной части перекрывается постмагматическими метасоматитами. По мере удаления от массива закономерности в изменении концентрации биотита в основных породах не наблюдается. Составы биотитов этих пород постоянны.

Гранитоиды и сиениты восточного Приазовья локализируются в бассейнах Кальмиуса и Кальчика, где они образуют небольшие тела среди анатолийских гранитов. Оценка слюдоносности их существенно затруднена, так как в естественных обнажениях они граничат с мигматитами. Встречаются обогащенные биотитом останцы, достигающие нескольких метров в длину. Полевые и микроскопические наблюдения не дают возможности определить их генезис. Создается впечатление, что указанные шпироподобные обособления являются реликтами ксенолитов вмещающих гнейсов, а следовательно и заключенного в них биотита.

Взаимоотношения сиенитов и граносиенитов с основными породами наблюдались в обнажениях по правому берегу Кальмиуса на 2 км ниже пос. Гранитного. Эрозией вскрыты среднезернистые габброиды с шаровой отдельностью. Они отчетливо рассекаются амфибол-пироксеновыми граносиенитами с крупнозернистой структурой.

В полосе контакта (1,5 - 2 м) плагиоклазы габброидов частично деанортитизированы. Появляются мельчайшие новообразования микроклина, однако ослюденение не обнаруживается даже под микроскопом. Грубозернистые апографические пегматиты, рассекающие габброиды и граносиениты), насыщены крупными кристаллами амфибола (5 - 10 см по удлинению). Биотита нет совсем.

Эти наблюдения подтверждаются и данными разведочного бурения сиенитов и граносиенитов бассейна Кальмиуса, проведенного Приазовской ГРЭ. Таким образом, кислые и щелочные породы описываемого интрузивного комплекса не являются биотитоносными, а их пространственная близость не позволяет прогнозировать залежи гидрослюд.

ЦЕНТРАЛЬНЫЕ РАЙОНЫ УКРАИНСКОГО ШИТА

Метаморфогенные комплексы, сложенные различными гнейсами (реки Рось, Тясмин и Ингул), содержат тела основных и ультраосновных пород и рассекаются гранитами кировоградского комплекса.

П о р ф и р о б л а с т о в ы е г р а н и т ы. Взаимоотношения этих образований с вмещающими породами наблюдались на правом берегу Тясмина близ с.Каменки. В карьере вскрыты порфиробластовые граниты, состоящие из светло-серой основной массы, на фоне которой выделяются бледно-кремовые порфиробласты микроклина размером 5 - 15 см. Граниты рассекают мелкозернистые биотитовые гнейсы, в которых развиваются полосы локализации порфиробластов микроклина и одновременно уменьшается содержание биотита. Граниты насыщены реликтами биотитовых гнейсов, образующих полосы. При микроклинизации этих останцов биотит исчезает и породы приобретают облик мелко- и тонкозернистых гранитов. Нередко наблюдаются включения биотитовых гнейсов, вокруг которых концентрируются новообразованные вкрапленники микроклина.

Близ с.Раевки в бассейне Тясмина наблюдается контакт гранат-биотитовых гнейсов с крупными жилами порфиробластовых гранитов и связанных с ними пегматитов. Развитие последних сопровождается исчезновением биотита и появлением крупных выделений темно-красного алмадина. Тождественное явление отмечается при изменении гранат-биотитовых гнейсов под воздействием пегматитов гранитоидного комплекса у с.Великой Андрусовки в борту Кременчугского водохранилища.

Т р а х и т о и д н ы е г р а н и т ы и м и г м а т и т ы кировоградского комплекса значительно развиты в бассейнах Тясмина и Ингула. Однако ясные взаимоотношения с вмещающими метаморфическими породами встречаются редко. Так, в частности, в карьере близ с.Вершацы вскры-

ваются среднезернистые граниты, насыщенные мелкими эллипсоидными шлирами (2 - 4 см) из кварца, амфибола и биотита, окруженных микроклином. Граниты постепенно переходят в трахитоидные их разновидности, струйчатая текстура которых обусловлена расположением идиоморфных кристаллов микроклина. Указанные шлиры замещаются алмандином, кристаллы которого достигают 3 - 4 см в поперечнике. Особенно высокое их содержание связано с участками наибольшей концентрации порфиробластов микроклина. Появление микроклиновых жил, пегматитов и пегматоидных прожилков вызывает замещение граната биотитом. Зафиксированы все стадии этого замещения: от возникновения биотитовой рубашки вокруг граната до сохранения небольшого алмандинового ядра в округлом агрегате биотита.

Принципиально сходные взаимоотношения архейских биотитовосных пород и трахитоидных гранитных тел наблюдаются в районе Долинского поднятия, в средней части бассейна Ингула к северо-западу от участка Кировоград - Бобринец и в окрестностях с. Новой Праги. Наблюдения осуществлялись большей частью в выветрелых породах с ненарушенной первичной глубинной структурой. Порфиоровидные не трахитоидные граниты в процессе воздействия на вмещающие породы способствуют исчезновению биотита или разубоживанию его концентраций в ослуженных породах.

Превращение биотита и амфибола в гранат осуществляется и в зоне взаимодействия трахитоидных мигматитов-гранитов. Однако пегматоидные и пегматитовые жилы, а также микроклинизация, завершающие развитие комплекса, могут служить источником ослуженения основных и ультраосновных пород.

ПОБУЖЬЕ

Среди гранитоидов, выделенных на Побужье и в примыкающих регионах, важное место занимают массивы чудново-бердичевских гранитов. По составу они относятся к существенно гранатовым гранитоидам, в которых, кроме того, встречаются кордиерит и гиперстен. Это отмечено для тех случаев, когда граниты развиты среди пироксен-плагиоклазовых сланцев и гранат-кордиерит-биотитовых гнейсов. Поглощая в процессе формирования высокоглиноземистые породы, чудново-бердичевские граниты обогащаются андалузитом, ставролитом, силлиманитом, дистеном и графитом. Биотитизация при этом не отмечается.

Взаимоотношения чудново-бердичевских гранитов с биотитосодержащими вмещающими породами наблюдались на левом берегу Черного Ташлыка близ с. Лысой Горы. В карьере и мелких коренных обнажениях развиты биотитовые мезократовые гнейсы с обособлениями биотитовых сланцеподобных пород. Они пронизаны гранитными жилами мощностью

от десятков сантиметров до 1 - 2 м. Форма развития этих бледно-серых гранатовых гранитов разнообразна: это и линзовидные обособления, и сплошные субпараллельные полосы, и, наконец, сеть жилек типа конского хвоста.

В гранатовых гранитах как более поздних образованиях часто встречаются участки вмещающих, богатых биотитом пород. Постепенное исчезновение биотита в них сопровождается новообразованными скоплениями кордиерита и розово-красного граната. Иногда гранатовые агрегаты окружены каймой измененного кордиерита.

Воздействие гранитоидов на амфиболиты, развитые в междуречье Черного и Сухого Ташлыков, можно видеть близ юго-западной оконечности с. Любомирки на правом берегу Черного Ташлыка. В обнажениях вскрываются мелко- и среднезернистые гранатовые граниты, тела которых образуют вытянутые линзы (до нескольких метров в поперечнике) и субпараллельные полосы. Они чередуются с биотитизированными и незатронутыми ослюдением амфиболитами и часто содержат сложные по очертаниям реликты последних. Амфиболиты сохраняются в центральных и осевых частях прослоев. По мере приближения к периферии основного тела резко возрастает содержание биотита. Далее с возрастанием количества кварца в реакционных каймах размеры чешуек биотита увеличиваются и в новообразованном агрегате появляется красный гранат. Обычно процесс протекает не полностью и биотит образует многочисленные пятна на фоне чередующихся гранитов и основных пород.

Мелкозернистые гранатовые гранитоиды (или гранито-гнейсы) и биотитовые мезократовые сланцы апоамфиболитового происхождения замещаются крупно- и грубозернистыми гранатовыми гранитами. Даже биотитовые амфиболиты оказываются как бы "разбавленными" лейкократовым материалом и приобретают облик темноокрашенных гнейсов с разубоженной концентрацией слюды.

Таким образом, в отношении магматического контроля биотитовых залежей необходимо отметить следующее:

1. Гранитоиды, развитые в наиболее перспективных, с точки зрения вермикулитосности, регионах Ущ, не контролируют участки ослюденных пород. Это в значительной мере касается и связанных с гранитными массивами пегматитов.

2. Развитие гранитоидных полей нередко сопровождается лейкократизацией биотитсодержащих пород и процессами замещения биотита другими минеральными видами, в частности гранатом.

3. Затруднения в использовании глобальных критериев для прогнозирования и поисков вермикулита заставляют обратиться к локальным факторам биотитосности, отражающим специфические черты конкретных районов Ущ.

Глава 2

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МЕТАМОРФИЗМ ВЕРМИКУЛИТОНОСНЫХ ПОРОД

К главным типам слюдоносных пород УЩ относятся серпентиниты, продукты их регионального метаморфизма, амфиболиты и основные кристаллосланцы, а также слюдиты и биотиновые сланцы, образовавшиеся за счет основных пород в процессе формирования гнейсо-мигматитовых комплексов. Ультраосновные вермикулитоносные комплексы встечаются в побужской, приазовской и приднепровской частях УЩ, где они вскрыты эрозией и разбурены скважинами.

ОСЛЮДЕНЕЛЦЕ ГИПЕРБАЗИТЫ ПОБУЖЬЯ

Вермикулитсодержащие серпентиниты разбурены в бассейне Юж. Буга вблизи сел Липовенек, Сухой Деренюхи и Капитоновки. Эти породы частично тремолитизированы, реже оталькованы и залегают среди эндербитов, гранат-графит-биотитовых, кордиерит-силлиманитовых и других гнейсов. Ультраосновные тела, по нашим данным, представляют собой серии будин в гнейсовом комплексе и тесно ассоциируют с двупироксен- и (или) гиперстен-гастингситовыми основными кристаллосланцами. Последние рассматриваются как наиболее древние образования основного гранулитового комплекса по аналогии с приазовскими кристаллосланцами (Яковлев, 1972; Яковлев, Хмарук, 1972). Особенности залегания ультраосновных и основных пород, по которым установлен будинный характер их локализации, изучались в коренных обнажениях на правом берегу Черного Ташлыка в окрестностях с. Любомирки. В мелко- и среднезернистых гранитных мигматитах, насыщенных останцами биотитовых гнейсов, заключены мелкие тела ультрабазитов. Взаимоотношение их с вмещающими породами показано на рис. 4.

Гиперстенные и близкие к ним амфиболиты, залегающие в мигматитовой толще в нескольких десятках метров от указанных обнажений, резко выделяются на фоне розовых мигматитов; в них сохраняются следы домигматитовой складчатости. Здесь же наблюдается будинирование, что вместе с пликативным характером деформации основных пород отражено на рис. 5.

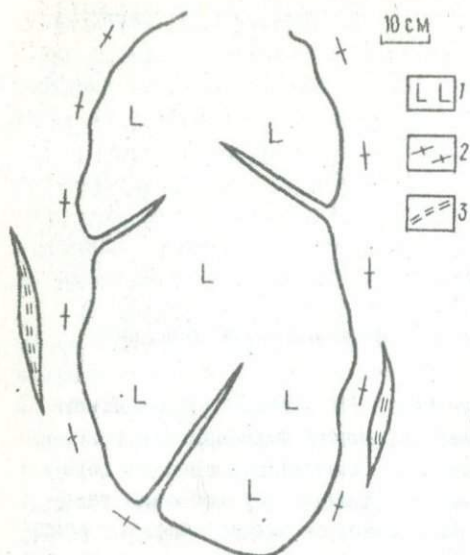


Рис. 4. Будинированное тело ультраосновного состава в мигматизированных биотитовых гнейсах:

1 - ультраосновная порода; 2 - микроклиновые мигматиты; 3 - реликты мелкозернистых биотитовых гнейсов.

Вермикулиты и гидробиотиты из серпентинитов Среднего Побужья отчетливо подразделяются на мало- и высокоглиноземистую группы. Это связано с составом, условиями и временем формирования исходных биотитов. В слабо серпентинизированном гарцбургите, содержащем 72% оливина и около 23% гиперстена (скв. 16 547, гл. 94, 2 м), под микроскопом наблюдаются чешуйки бледно-оранжевого флогопита ($n_{\text{пл}} = 1,606 \pm 0,002$; $f = 15$), беспорядочно разбросанные в породе и изредка окаймляющие субавтоморфные зерна оливина и гиперстена. В полностью серпентинизированных гипербазитах флогопиты неизменно отделяются от серпентиновой (петельчатой и балочно-ленточной) массы тонкой каймой хлорита, досерпентиновыми новообразованиями.

Флогопиты оказались частично гидратированными. Присоединение воды протекало с выносом K^+ и значительным окислением FeO . По мнению П.П. Токмакова (1965), при вермикулитизации биотитов (это установлено и для слюд флогопит-аннитового ряда) не происходит существенных химических изменений в октаэдрическом слое. Исключение составляют лишь отмеченные преобразования и появление Mg в межслоевой области. Известно, что на ион последнего приходится около 14 молекул воды (Уокер, 1955).

Если из значений атомных коэффициентов Mg вычесть значение, равное $1/14$ атомных коэффициентов H_2O , то остаток должен приблизительно соответствовать содержанию этого элемента в исходном биотите. Исправленные таким образом кристаллохимические формулы гидробиотитов использованы для определения приблизительно состава исходных слюд (табл. 1).

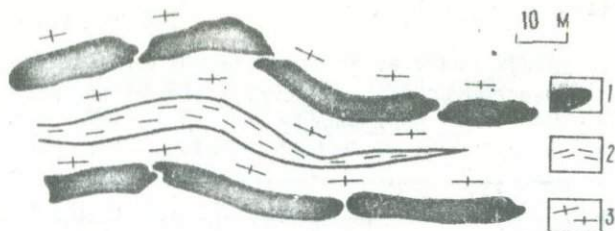


Рис. 5. Особенности залегания слюдоносных амфиболитов и биотитовых гнейсов в мигматитовом комплексе:
1 - амфиболиты; 2 - биотитовые гнейсы; 3 - розовые мигматиты.

Биотиты из гипербазитов относятся к сравнительно редкой в природе изоморфной смеси флогопит - аннит. Этот изоморфный ряд экспериментально исследован Д.Р. Уонсом и Х.П. Эйгстером (1966). Равновесие $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 = KAlSi_3O_8 + Fe_3O_4 + H_2O$ осуществлялось в системе $KAlSi_3O_8 - MgO - FeO$ при вполне подвижных H_2O и O_2 . Их химические потенциалы задавались общим давлением и буферными смесями ($Fe_2O_3 + Fe_3O_4$, $Ni-NiO$, $SiO_2 + Fe_2SiO_4 + Fe_3O_4$) независимо от процессов протекающих в системе.

Установлено, в частности, что возрастание P_{O_2} смещает составы биотитов, равновесных с окислами железа, в магниезиальную область (при фиксировании T и P_{O_2}).

Из табл. I видно, что общая железистость биотитов изменяется от 8,1 до 44,1. Железистость в биотитосодержащих гипербазитах составляет 12,0 - 15,7%. По этой причине различия составов биотитов из гипербазитов нельзя объяснить неодинаковым химизмом последних. Небольшие масштабы развития ультраосновных тел и близкая степень метаморфизма вмещающих пород практически исключает влияние температурных колебаний на состав слюды.

С этой точки зрения интересна степень окисленности гипербазитов $f_0 = \frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + FeO} \cdot 100 = 17,1 \div 48,2$. Эта особенность может служить показателем переменности кислородных режимов при биотитизации ультраосновных пород. Последнее согласуется с наличием во вмещающих породах ассоциаций: биотит ($f = 62,2$) + графит + гранат + магнетит (гранат-биотит-графитовый гнейс) и биотит ($f = 37,4$) + магнетит + гематит (пироксен-биотитовый плагиогнейс), образовавшихся в процессе формирования гнейсового комплекса.

Если ориентироваться на изотермы реакции $Gr^{Fe} + Bx^{Mg} =$

Т а б л и ц а I

Атомные коэффициенты из кристаллохимических формул и
общая железистость (f) биотитов ранней стадии
ослюденения

Номер образца	Mg	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ca	Ti	Si	Al _{IV}	f
1	1,89	0,11	0,74	0,10	0,07	2,61	1,37	44,1
2	2,28	0,08	0,56	0,10	0,01	3,14	0,84	34,4
3	3,20	0,18	0,07	0,03	0,01	2,92	0,95	8,1
4	1,98	0,42	0,10	-	0,16	2,68	1,32	24,1
5	3,02	0,04	0,05	-	-	2,84	1,06	-

П р и м е ч а н и е: 1 - апоперидотитовый серпентинит, скв. II 836; 2 - тремолитовый серпентинит, скв. II 805; 3 - апогарцбургитовый серпентинит, скв. II 840; 4,5 - серпентиниты (Усенко, Щербаков, Заяц, 1972).

= $Gr^{Mg} + Bi^{Fe}$ (Перчук, 1968), то температура этого процесса составляет около 700°C ($x_{Gr}^{Mg} = 0,33$, $x_{Bi}^{Fe} = 0,63$, гранат-биотитовый сланец, скв. 16 643).

А.А.Маракушев на основе отмеченного эксперимента (Уонс, Эйгстер, 1966) выразил соотношение полей устойчивости разножелезистых биотитов из парагенезиса биотит (Би) + ортоклаз (Орт) + магнетит (Мт) как функцию P_{O_2} и P_{H_2O} . На диаграмме $lg P_{O_2} - lg P_{H_2O}$ из положения линий постоянного состава (Би₁₀ + Орт + Мт и Би₅₀ + Орт + Мт) следует, что содержание антитового компонента в биотитах может регулироваться P_{O_2} при фиксированных P_{H_2O} и $T^{\circ}C$ (Маракушев, 1966). Это согласуется с рассмотренными выше особенностями состава и распространения биотитов ранней стадии ослюденения лобужских ультраосновных пород.

Последующее изменение вермикулитоносного комплекса связано с полной серпентинизацией оливиновых и оливин-пироксеновых пород, которые затем и отальковывались. Реакция оливин + ортопироксен → серпентин + тальк → тальк, по мнению А.А.Маракушева (1968), осуществляется при $P_3 \gg P_{H_2O}$ в зонах повышенной глубинности. Процесс рассмотрен для гипербазитов с отношением Mg : Si < 1,5, которое в лобужских породах составляет 1,4 - 0,76. Состав флюида, согласно исследованию В.Моннеса (Винклер, 1969), должен характеризоваться низкой концентрацией CO₂, не превышающей 5%.

Опыты с системой MgO - SiO₂ - H₂O при $P_3 = 5$ и 30 кбар в области $Mg : (Mg + Si) \times 100 = 0,37 - 0,42$ (отвечающей рассматриваемым ультраосновным породам) показали, что положение верхней температурной границы существования серпентина

Т а б л и ц а 2

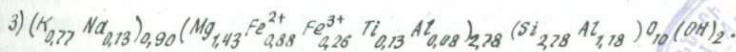
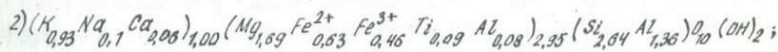
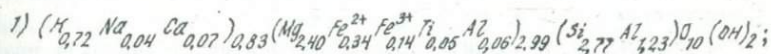
Химический состав и общая железистость (f)
биотитов заключительной стадии биотитизации серпентитов
Среднего Побужья, %

Номер образца	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	FeO
1	39,18	0,88	15,44	2,58	0,05	24,53	4,88
2	35,05	1,57	16,19	8,11	0,03	15,07	10,03
3	36,83	2,28	15,19	4,40	0,30	12,68	13,79

Номер образца	CaO	Na_2O	K_2O	F	п.п.п.	H_2O	Сумма	f
1	0,98	0,30	7,76	0,70	3,42	0,28	99,98	19,2
2	0,74	0,68	9,71	-	2,87	0,34	100,34	43,8
3	2,10	0,86	7,86	0,16	3,15	0,18	99,72	49,3

Примечание: 1 - аподунитовый серпентинит, скв. II 820, гл. 58,2 м (аналитик Б.В. Мирская); 2 - апогарцбургитовый серпентинит, скв. II 846, гл. 60 м (Киевский НИИСМ, аналитик Н.З. Усвянцева); 3 - серпентинит, скв. 10, гл. 55 м (Щербаков, 1971).

Кристаллохимические формулы:



не очень зависит от давления, где $dP/dT = 301$ атм/град. В условиях, где общее давление составляет 5 кбар, она равна 540°C , при 30 кбар ее значение увеличивается примерно на 60° (Кеннеди, 1950).

Биотиты более глиноземистой группы приурочены к залебандам пегматитовых жил и к крутопадающим дизъюнктивным нарушениям, рассекающим серпентиниты. Эти слюды отличаются от рассмотренных ранее более высоким преломлением ($n_m = 1,637 - 1,649 \pm 0,002$), сильной абсорбцией и темно-коричневой (с разными оттенками) окраской по N_g . Химические составы биотитов названного типа представлены в табл. 2.

Содержание истонит-сидерофиллитового компонента в более поздних биотитах почти постоянное. Компонентные составы крайних по значениям общей железистости разновидностей приведены ниже (нумерация соответствует табл. 2/).

1. Флогопит - 76,53%, аннит - 13,70%, истонит - 7,88%, сидерофиллит - 1,89% ($f = 19,2$).

2. Флогопит - 47,74%, аннит - 36,69%, истонит - 7,95%, сидерофиллит - 7,62% ($f = 49,3$).

$$\chi_{Al}^{Би} = \frac{С_{изг}}{С_{изг} + Аннит} = 0,12 (1) - 0,17 (3).$$
 Молярные объемы смещения имеют очень низкие значения: $\Delta V = 2,97$
 $\chi_{Al}^{Би} - 0,32 = 0,03 - 0,14 \text{ см}^3/\text{моль}$. При сопоставлении их с $\Delta V = -0,32 \text{ см}^3/\text{моль}$ биотитов ранней стадии следует отметить, что по этим данным влияния несомненной разноточности образования обеих групп слюд не ощущается.

Показания гранат-биотитового геотермометра (пегматит из окрестностей с. Молдовки) близки к $T = 520^{\circ}\text{C}$ ($\chi_{Mg}^{1р} = 0,11$, $\chi_{Mg}^{Би} = 10,52$, по химическому анализу). Резюмируя изложенное, следует подчеркнуть, что:

1) образование биотитов в вермикулитоносных ультраосновных породах Среднего Побужья происходило в две стадии - предшествующую серпентинизации гипербазитов и наложенную на серпентиниты;

2) первая из названных стадий имела место в условиях гранулитовой фации ($T > 700^{\circ}\text{C}$). Сложный процесс образования биотитов связан, в частности, с появлением градиентов концентрации SiO_2 , AlO^- и K^+ между ультраосновными телами и вмещающей гнейсовой толщей;

3) существенное влияние на содержание аннитового компонента в слюдах оказывало колебание значения P_{O_2} , существовавшего при гнейсообразовании. Кислородное давление, по-видимому, составляло около $10^{-10} - 10^{-15}$ атм (равновесия магнетит + гематит и фаялит + магнетит + кварц). Не исключено, что каждая из облас-

тей стабилизированного P_{O_2} играла в отношении небольших массивов гипербазитов роль своеобразного природного буфера;

4) развитие постсерпентинитовых биотитовых зон, что сопряжено с формированием пегматитов, является эпизодическим. Потенциальная вермикулитоносность ультраосновных и основных пород Побужья лишь в незначительной мере контролируется пегматитообразованием, протекавшим, видимо, в условиях эпидот-амфиболитовой фации;

5) пространственное сочетание высокотемпературных гнейсов и бедных SiO_2 мафических пород представляется более перспективным и служит важной предпосылкой для поисков железо-магнезиальных гидрослюд. Большую роль, очевидно, играли значительный масштаб гнейсообразующего метаморфизма и температура, не превосходящие границы устойчивости биотита и одновременно препятствующие его хлоритизации.

БИОТИТИЗАЦИЯ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД ПРИАЗОВЬЯ

Продуктивные породы Андреевского и Куйбышевского вермикулитовых месторождений представлены измененными гипербазитами, а в пределах Петровского и Елисеевского гидробиотитопоявлений — главным образом бесплаггиоклазовыми амфиболитами. Условия образования и локализации исходных биотитов в обоих типах пород заметно отличаются.

Андреевский участок

Линзовидные тела апосерпентинитовых тремолититов, актинолититов и амфиболитов прослеживаются на 300 — 400 м в толще гранат-биотитовых, биотитовых и амфиболовых плагиогнейсов, мигматитов, простирающихся в северо-западном направлении. Осевые части ультраосновных обособлений ориентированы согласно ведущему простираению. Участок частично вскрыт б. Камышеватой и разбурен немногочисленными скважинами.

Представление о составе пород этого малоизученного месторождения можно получить из приведенных ниже разрезов.

С к в а ж и н а 193. I. Интервал 3,00 — 13,25 м. Сильно выветрелые биотитосодержащие тремолититы, частично превращенные в зеленовато-серые нонитронитовые обособления. Содержание вермикулита (в среднем) составляет 36%.

2. Интервал 13,25 — 26,20 м. Разрыхленные выветриванием, но сохранившие первоначальную лепидонематобластовую структуру био-

тит-тремолитовые породы. Содержание гидробиотита изменяется от 17 до 26%.

3. Интервал 26,0 - 29,4 м. Биотитсодержащая тремолит-оливиновая порода. В гранобластовой существенно оливиновой основной массе беспорядочно разбросаны аллотриоморфные зерна магнетита и гломеропорфириобластовые обособления тремолита. Сохраняются немногочисленные реликты клинопироксенов, зерна которых корродированы, насыщены пылевидным рудным минералом и рассечены тонкими хризотилowymi прожилками. Чешуйки бледно-оранжевого (по *Ng*) биотита развиты в породе без видимой закономерности.

4. Интервал 29,4 - 43,4 м. Биотитизированные тремолититы. Биотит развит в виде обособленных гнезд, однако на участках дробления появляются и почти мономинеральные слюдиты, проявленные локально (10 - 40 см по керну). В зонах биотитизации наблюдаются довольно крупные (до 1 - 3 мм) выделения апатита.

В середине интервала вскрыты полосчатые породы, в которых чередуются тонковолокнистые тремолит-антофиллитовые полосы с обособлениями, сложенными обыкновенной роговой обманкой. Бледно-бурые чешуйки биотита выполняют интергранулярные промежутки между зернами амфиболов, равномерно насыщая породу. Эти образования рассекаются прожилками среднезернистых плагиогранитов (*Ks* - 35,4%; *Pl*₂₅₋₃₀ - 63,8%; *Bz* - 0,8%). Они распространены в зоне ослюденных тремолититов и вместе с ними заметно катаклазированы. В сланцеподобной биотитовой массе различаются продукты истирания плагиогранитов и тремолититов.

5. Интервал 43,4 - 44,0 м. Тремолитизированный перидотит. Состоит из сравнительно крупных (2 - 5 мм) зерен оливина с пестельчатыми новообразованиями серпентина и идиоморфных выделений гиперстена. Межзерновые пространства этих минералов выполнены скоплениями тремолита. Биотитизация проявлена в виде агрегатов крупно- и среднечешуйчатого флогопита, почти бесцветного под микроскопом и частично замещенного бесцветным хлоритом. Ослюденение произошло позже, чем серпентинизация и тремолитизация. В новообразованиях флогопита отчетливо видны реликты серпентинизированного оливина. Порода рассечена прожилками крупнозернистых плагиогранитов.

6. Интервал 44,0 - 52,5 м. Умеренно биотитизированные тремолититы, инъецированные плагиогранитными прожилками.

7. Интервал 52,5 - 56,6 м. Бесплагиоклазовые амфиболиты. Породы, сложенные амфиболом и небольшим (3 - 4%) количеством магнетита. В гетерогранобластовой основной массе заключены более крупные зерна амфибола, по оптическим свойствам соответствующего роговым обманкам из вмещающей породы. Содержат зонально расположенные субмикроскопические включения.

8. Интервал 56,6 - 75,5 м. Биотитсодержащие роговообманко-тремолитовые породы с пятнистой текстурой, где тремолит-антофилиитовые обособления имеют форму субпараллельных червеобразных гнезд. Мелкочешуйчатые агрегаты биотита окружают эти выделения.

В керне скважины 34 (гл. 21,8 м) установлены реликты оливина и гиперстена, по которым развивается лучистый антофилиит, частично замещенный тальком. Флогопит и другие магнезиальные биотиты являются более поздними образованиями, чем все перечисленные минералы. Слюды кристаллизуются вдоль плоскостей слабо намеченной сланцеватости, равномерно насыщают интергранулярные промежутки в измененных гипербазитах и образуют крупночешуйчатые гнезда.

Намечаются следующие этапы переработки ультраосновных пород: оливин + гиперстен \longrightarrow серпентин \longrightarrow тремолит; оливин + гиперстен \longrightarrow антофилиит \longrightarrow тальк; серпентин \longrightarrow тремолит \longrightarrow обыкновенная роговая обманка и, наконец, серпентин \longrightarrow тремолит. Серпентинизация в пределах месторождения проявлена довольно умеренно, нередко встречаются участки (по керну), на которых распространены лишь незначительно серпентинизированные оливины и ортопироксены.

На Андреевском участке развиты гранат-биотит-силлиманитовые гнейсы, которые нередко содержат до 30 и более процентов биотита. Высокоглиноземистые гнейсы перемежаются с продуктами изменения ультраосновных пород.

Чередование их с гранат-биотит-силлиманитовыми гнейсами на ограниченной территории свидетельствует о том, что на разных этапах региона эти породы оказывались в одинаковых РТ-условиях.

Если не учитывать хризотилевые прожилки, то серпентинизация является наиболее ранним процессом изменения гипербазитов. Весьма интересны парагенезисы: неизменный гиперстен ($f \approx 20$) + серпентин и магнезиальный ортопироксен + оливин + серпентин. Этот факт может свидетельствовать о различии соотношения MgO и SiO_2 в исходных породах, которое в первом случае превышало 1,5, а во втором было меньше 1,5 (Маракушев, 1968). Значение этого параметра при объяснении разнообразия в наборе минералов очень велико и было показано в специальном исследовании (Кеннеди, 1950).

По-видимому, наиболее высокотемпературными процессами изменения андреевских гипербазитов являются процессы антофилиитизации. Антофилиитовые агрегаты содержат небольшие (до 0,1 мм) и не столь частые включения магнезиального гиперстена, которые могут быть и реликтовыми. В скоплениях антофилиита, подвергшихся,

по всей вероятности, собирательной перекристаллизации, не обнаружено кристаллов гиперстена, что подкрепляет выдвинутое положение. Возрастные соотношения антофиллитовых и тремолитовых обособлений остаются не вполне ясными. Однако отсутствие совместных агрегатов и чередование участков, сложенных в отдельности ромбическим и моноклинным амфиболом, приводит к предположению относительно их одновременной кристаллизации в результате химической неоднородности гипербазитовых тел. Если считать, что антофиллиты появляются в местах, обогащенных гиперстеном, то условия процесса определяются равновесием антофиллит - энстатит + кварц. По экспериментальным данным Грина (1962), поле устойчивости антофиллита с возрастанием давления простирается в более высокотемпературную область при $P_S = P_{H_2O}$. Однако, по А.А. Маракшеву (1968), при региональном метаморфизме $P_S > P_{H_2O}$, а его анализ равновесия $G_{ил} + K8 = Ант$ по значениям свободной энергии показывает, что поле устойчивости антофиллита с возрастанием давления на твердую фазу сокращается.

Возрастание изоморфной примеси Fe^{2+} и Fe^{3+} в тальке смещает равновесие $G_{ил} + K8 = Та$ в более низкотемпературную область. Оталькование антофиллита проявляется в незначительных масштабах как более поздний процесс.

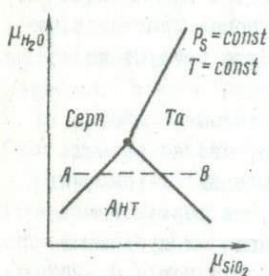


Рис. 6. Равновесие серпентин (Серп) - антофиллит (Ант), тальк (Та) в зависимости от химических потенциалов воды и кремнезема.

Отмеченное явление может быть связано, во-первых, с понижением температуры и заметным возрастанием глубинности и, во-вторых, с увеличением химической активности кремнезема в поровом флюиде, когда температура и давление остаются постоянными. Таким образом, возникшую последовательность появления минералов (серпентин → антофиллит → тальк) следует объяснить наличием градиента активности SiO_2 между вмещающим гнейсовым комплексом при постоянном давлении воды. Это обстоятельство отражено на рис. 6 (Соболев и др., 1970), где линия АВ показывает возможность минералообразования при изменении только химического потенциала кремнезема.

Возникновение антофиллита и талька в ультраосновных породах коррелируется по времени образования с ассоциацией гранат + биотит + силлиманит во вмещающих гнейсах. Распределение Fe^{2+} и Mg

в минеральной паре гранат + биотит, по мнению Л.Л.Перчука (1968), регулируется температурой согласно изотермам распределения известной обменной реакции (Перчук, 1970). Составы проанализированных образцов приведены ниже.

С к в а ж и н а I 2

Гранат ($Mg_{0,47} Fe_{2,15}^{2+} Ca_{0,74} Fe_{0,08}^{3+} Mn_{0,03}$)_{2,75} ($Al_{1,94} Fe_{0,08}^{3+}$)_{2,00}
 $Si_{3,02} O_{12}$; $X_{Mg}^{SP} = 0,15$.

Биотит ($K_{0,71} Na_{0,05} Ca_{0,03} Mg_{2,16} Fe_{0,72}^{2+} Fe_{0,32}^{3+} Ti_{0,24} Al_{0,26}$)_{2,80}
 $[(Si_{2,66} Al_{1,36})_4 O_{10}] (OH)_2$; $X_{Mg}^{Bz} = 0,50$.

Палеотемпература 600°C.

С к в а ж и н а II

Гранат ($Mg_{0,60} Fe_{0,01}^{2+} Mn_{0,07} Ca_{0,20}$)_{2,96} ($Al_{1,96} Fe_{0,04}^{3+}$)_{2,00}
 $Si_{2,99} O_{12}$; $X_{Mg}^{SP} = 0,288$.

Биотит ($K_{0,73} Na_{0,05} Ca_{0,04}$)_{0,82} ($Mg_{1,52} Fe_{0,86}^{2+} Fe_{0,05}^{3+} Ti_{0,09}$
 $Al_{0,38}$)_{2,92} $[(Si_{2,72} Al_{1,28})_4 O_{10}] (OH)_2$; $X_{Mg}^{Bz} = 0,625$.

Палеотемпература по изотермам распределения составляет 660°C.

Таким образом, температуры, установленные по гранат-биотитовому геотермометру Л.Л.Перчука (1970), по сравнению с рассмотренными равновесиями оказываются заниженными. Это связано, видимо, с тем, что в адзеевских антофиллитах содержится 4,68% Fe_2O_3 и 7,92% FeO , смещающие равновесие $Ant_{Fe} = Grt + Kfs$ в более низкотемпературную область, что вытекает, в частности, и из значений $\Delta H_{раств}$, измеренных Уиксом.

При дальнейшем изменении пород, сложенных существенно безглиноземистыми антофиллитом и тремолитом, появляются зоны обыкновенной роговой обманки. Такие новообразования наблюдались на правом склоне б.Камышеватой в небольших скальных обнажениях, вскрывающих плотные тонкозернистые тремолититы с гнездами антофиллита. По этим породам в виде сложных по очертаниям зон и прожилков развиваются темно-зеленые обособления, состоящие исключительно из обыкновенной роговой обманки. Они представляют собой метасоматические образования, одновозрастные с плагиомигматитами. Кроме отмеченных проявлений кальциево-глиноземистых амфиболов, на правом склоне б.Камышеватой наблюдаются линзо- и пластообразные тела плагиоклазовых амфиболитов, будинированных и рассеченных плагиогранитными прожилками.

Амфиболиты характеризуются: 1/ весьма устойчивыми минеральными соотношениями, где гастингситоподобный амфибол содержится примерно в равных количествах с плагиоклазом № 40 - 48; 2/ дометаморфическим изгибанием в мелкие складки; 3/ наличием в мигматитах в качестве реликтов. Перечисленные признаки не противоречат выводу о дометаморфической пространственной ассоциации гипербазитов и дайковых базальтоидов.

Новообразованные амфиболовые породы (в дальнейшем изложении названные безплагиоклазовыми амфиболитами) играют существенную роль в строении продуктивных толщ месторождения, метаморфизованных в условиях высокотемпературных ступеней амфиболитовой фации. При таких температурах ферротремолиты, аналогичные рассматриваемым, устойчивы лишь в системах, лишенных алюминия (Соболев, 1956). Обогащение породы алюминием способствует замещению тремолитов роговыми обманками.

В тремолитовых породах Андреевского месторождения не обнаружено заметных концентраций Al_2O_3 (0,76 - 2,30%). Становится очевидным, что при формировании роговообманковых пород необходимо значительное перемещение вещества: обогащение щелочами и алюминием, частичная десиликация породы и привнос закисного железа.

Концентрация биотита в продуктивных телах измененных гипербазитов и глиноземистых гнейсов колеблется от 25 до 58%. Ослюждение также должно сопровождаться привнесом алюминия и щелочей в некогда ультраосновные породы. Соотношение исходных для вермикулитизации биотитовых скоплений и гранитовидных плагиомигматитов представляется весьма сложным. Однако в коренных обнажениях б. Камышеватой наблюдаются участки, где линзовидные гнезда биотита перекристаллизованы до средне- и крупночешуйчатых агрегатов и сохраняют пространственную ориентировку биотит-антофиллит-тремолитовых сланцев.

Состав перекристаллизованных биотитов по сравнению с железомagneзиальными слюдами сланцев становится более железистым. Одновременно возрастает количество алюминия в шестерной координации.

Более раннее появление биотитовых обособлений относительно плагиогранитных инъекций наблюдалось в карне скв. 65 на глубине 20 м. Войлоковидные породы, состоящие из сростков тремолита и актинолитоподобной роговой обманки, рассекаются плагиогранитными прожилками, окаймленными обыкновенной роговой обманкой. Амфиболовые оторочки занимают резко секущее положение относительно биотитовых гнезд.

Компонентные составы исходных биотитов Андреевского месторождения, вычисленные по химическим анализам, представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Компонентные составы биотитов Андреевского месторождения, %

Номер образца	Флогопит	Аннит	Истонит	Сидерофиллит
1	22,8	20,2	30,2	26,8
2	22,9	14,1	39,1	23,9
3	20,3	23,7	25,8	30,2
4	15,86	10,14	45,14	28,86
5	51,6	34,4	8,4	5,6
6	59,0	8,0	29,0	4,0
7	61,4	14,4	19,4	4,6
8	46,88	11,12	36,12	5,88
9	54,60	15,40	23,40	6,60

П р и м е ч а н и е: 1 - гранат-биотит-силлиманитовый гнейс; 2 - гранат-биотит-кордиеритовый гнейс; 3 - 4 - гранат-биотит-ставролитовый гнейс; 5 - тремолитовый серпентинит; 6 - тремолит-роговообманковая порода; 7 - серпентинит; 8 - антофиллитсодержащий серпентинит; 9 - тремолитовая порода.

Биотиты Андреевского месторождения отчетливо разделяются на две группы: высокоглиноземистые и среднежелезистые слюды из гранат-биотитовых гнейсов; маложелезистые, близкие к флогопиту, разновидности измененных ультраосновных пород. В последних наблюдаются некоторые колебания составов, связанные с химизмом более ранних роговых обманок. Отметим, что появление актинолита и амфиболов, приближающихся по изоморфизму ($Na + Al \rightarrow Si$) к обыкновенным роговым обманкам, осуществляется и вне связи с плагиогранитными инвазиями, предшествуя им по времени образования.

Регрессивный метаморфизм наиболее отчетливо проявлен в плагиоклазовых амфиболитах. Ассоциация плагиоклаза ($Ab_{60-65} - An_{40-35}$) и обыкновенной роговой обманки (иногда гастингситоподобной) замещается парагенезисом эпидот + актинолит + олигоклаз (олигоклаз - альбит). Биотит, иногда содержащийся в плагиоклазовых амфиболитах, разлагается с образованием хлорита. Агрегаты последнего нередко содержат скопления лейкоксена и гидроокислов железа.

Ассоциация актинолит + эпидот + альбит (альбит - олигоклаз) отмечена также среди продуктов метаморфизма эпидот-амфиболитовой фации (Тернер, 1956; Судовиков, 1964). С.П.Кориковский (1967) установил интересную особенность в равновесиях актинолит-эпидотовой ступени метаморфизма - неустойчивость хлорита при наличии эпидота. Совместное нахождение хлорита с эпидотом в измененных амфиболитах связано с мезозональным разложением биотита, что видно, в частности, из реликтов биотита в хлорите, тесного срастания хло-

рита и тонкочешуйчатого мусковита и, наконец, из наличия лейкоксена и рутила, сравнительно равномерно распределенных в новообразованном агрегате.

Локализация биотита в ультраосновных породах месторождения связана с зонами расщепления тремолитовых, тремолит-роговообманковых и родственных им пород. Скопления железисто-магнезиальной слюды образуют линзовидные обособления, часть которых приобретает облик слюдистых сланцев, содержащих 10 - 30% амфибола. Внутри полос, насыщенных биотитом, различаются мелкогнездовый, интергранулярный и прожилковый типы ослюденения. Первые два типа наиболее распространены. Мелкогнездовые зоны биотитизации приурочены обычно к тремолит (антофиллит)-роговообманковым породам. Тремолит-антофиллитовые агрегаты в них окружены биотитом, развитым по актинолитоподобным амфиболам. Агрегаты биотита имеют червеобразную форму и равномерно размещены внутри зоны ослюденения.

Интергранулярный тип биотитизации связан в основном с тремолититами, где в войлокоподобной массе между игольчатыми выделениями амфибола равномерно разбросаны чешуйки бледно-оранжевого (по *Ng*) биотита. Полосы и зоны биотитизации располагаются согласно ведущему простиранию пород. Участки дробления и истирания биотитизированных образований существенно способствуют гидратизации биотитов. Мощности биотитовых линз (по керну) колеблется от десятков сантиметров до первых метров. Линзы разделены прослоями бесплагноклазовых и обычных амфиболитов, а также актинолититами.

Куйбышевский участок

Продуктивные породы участка, по данным предварительной разведки на антофиллит-асбест и вермикулит, представлены серпентинитами, в которых различаются реликты перидотитов и пироксени-тов. Ультраосновные тела залегают среди мигматитов, биотитовых и амфибол-биотитовых гнейсов. Мигматиты развиваются по гнейсам: вдоль полосчатости последних образуются микроклиновые порфи-робласты, кварцевые линзы, крупно- и гигантозернистые пегматоидные обособления. Небольшие тела микроклиновых гранитоидов, близких к аляскитам, залегают согласно ведущему простиранию гнейсов и мигматитов. Граниты нередко насыщены останцами микроклинизированных биотитовых плагиогнейсов, параллельная линейность которых совпадает с общим простиранием гнейсовой толщи. Отсутствие резких контактов, постоянные взаимопереходы между гранитами и мигматитами, а также невыдержанный гранулометрический состав гранитов относятся к числу наиболее характерных их черт. Эти особенности локализации и развития гранитов позволяют предполагать их метасо-

матическое происхождение. В периферических частях останцов биотитовых гнейсов биотит разложен на мусковит, хлорит и гидроксиды железа.

Ультраосновные породы Куйбышевского участка образуют линзы и пластообразные тела, структура которых нередко усложнена процессами будинирования и складчатости. Очертания гипербазитовых тел, вытянутых в северо-западном направлении, отражают, видимо, домигматитовые пликативные нарушения. Они в значительной мере замаскированы мигматитизацией и гранитизацией. Участки развития длиноволокнистого антофиллит-асбеста характеризуются обычно линзовидной формой и нередко повторяют сложные изгибы смятых гипербазитов. Гидротермальная асбестизация развита вдоль мелких дизъюнктивов вне связи с простираем серпентинитов. Продукты метаморфизма серпентинитов, кроме антофиллитовых пород, представлены тремолитами, флогопит-тремолитовыми образованиями и хлорит-амфиболовыми обособлениями. Флогопитизация отмечается в краевых частях гипербазитов на контакте с породами гнейсового комплекса. Слюда сравнительно равномерно насыщает приконтактные участки, локализуясь в виде мелких гнезд. Последовательность биотитообразования весьма напоминает оследование серпентинитов Побужья: в ультраосновных телах наблюдаются прерывистые флогопитовые оторочки, связанные с формированием гнейсового комплекса; встречаются более поздние слудоносные жилы, сложенные среднежелезистым биотитом, образование которого связано с пергматитами; характер взаимодействия гнейсовой толщи и ультраосновных пород на Побужье и на севере Приазовья не имеет принципиальных различий и проявляется в тремолитизации. Представление о внутреннем строении ультраосновных тел участка можно получить из разреза скв. 184, kern которой был передан авторам А.Б.Фоминим.

С к в а ж и н а 184. 1. Интервал 53,0 - 63,2 м. Тремолитизированные серпентиниты. Буровато-зеленые плотные породы, сложенные зеленоватым серпофитом, рассеченным многочисленными хризотилловыми жилками. На фоне серпофитовой массы отчетливо выделяются тонкопризматические скопления тремолита и псевдоморфозы зеленого (частично хлоритизированного) иддингита по оливину. Центральная часть этих обособлений обычно сложена карбонатным агрегатом. В породе беспорядочно разбросаны чешуйки антигорита и дисперсные скопления гетита-гидрогетита.

2. Интервал 63,2 - 75,3 м. Карбонатизированные тремолит-серпофитовые породы. Весьма напоминают описанные выше, отличаясь от них новообразованиями флогопита, окаймленными хлоритом, и широким развитием анкерит-брейнеритовых прожилков. Сине-зеленый (по Ng) хлорит является продуктом изменения флогопита.

3. Интервал 75,3 - 88,6 м. Асбестовидные антофиллитовые сланцы. Породы со ступанноволокнистой и сноповидной структурами, состоящие из антофиллита и бледно-оранжевого (по №) флогопита. Появление последнего предшествует антофиллитизации ультраосновных пород. Флогопит заключен в интергранулярных промежутках породы, пронизан игольчатыми вростками ромбического амфибола и на границе с ним окаймлен сине-зеленым хлоритом.

4. Интервал 88,6 - 92,3 м. Флогопитизированный тремолитовый серпентинит. Порода состоит из серпентина со сложной балочной структурой, в котором заключены игольчато-призматические выделения тремолита. Содержится также 34% хлоритизированного флогопита, который образует гнезда сложных линзовидных очертаний. Хлоритизация слюды связана с образованием серпентиновой массы. Довольно часто замещение флогопита хлоритом начинается с периферии в тех случаях, когда чешуйка окружена серпентином. Досерпентинитовый характер освиднения подчеркивается обычно прорастанием флогопита длинными призмами тремолита и связанной с этим деформацией его чешуек. Отмечается обилие волосовидных карбонатных прожилков и оталькование серпентинита.

В зоне флогопитизации с углублением скважины тремолит образует своеобразные округлые пятна, деформируется и гранулируется. Нередко пластичные выделения серпентина обтекают продукты истирания амфиболов и впрессовываются в трещины более крупных кристаллов.

5. Интервал 92,3 - 105,9 м. Серпентиниты. Плотные темно- и черно-зеленые породы, в которых не наблюдается существенных новообразований, за исключением тонких карбонатных прожилков. Под микроскопом видна балочная структура, на фоне которой появляются участки более поздних ленточных и пламенивидных обособлений. В породах с хорошо выраженной петельчатой структурой глазки во внутренней части зональных обособлений сложены бледно-буро-зеленым гелевидным серпофитом.

Разрез скважины иллюстрирует зональную тремолитизацию, где интенсивность замещения серпентина тремолитом постепенно убывает. На глубине 92,3 м амфибол исчезает вовсе. Однако зональное распределение тремолита и исходных для вермикулитизации флогопитов свидетельствует о воздействии на серпентиниты формирующегося гнейсового комплекса. Структура Куйбышевского участка показана на рис. 7.

По разразу (скв. 184) намечается следующая зональность: серпентинит — тремолитовый серпентинит — тремолит — флогопитовый тремолитит.

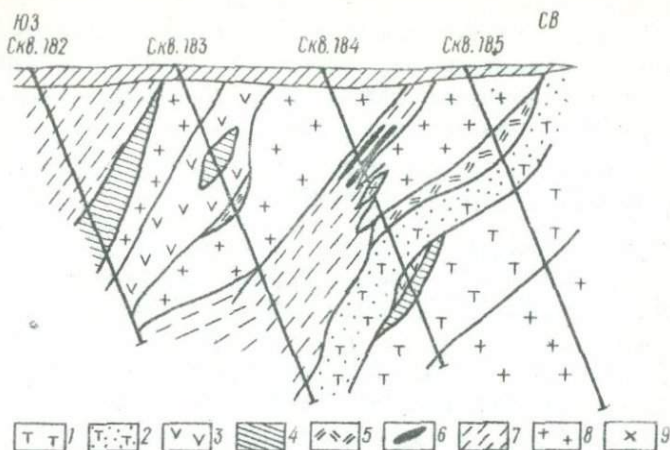
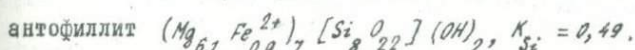
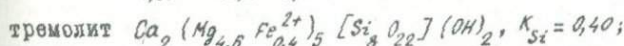
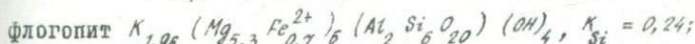
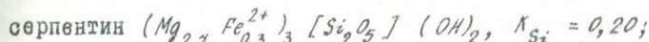


Рис. 7. Разрез продуктивной толщи Куйбышевского вермикулит-асбестового проявления:

1 - серпентиниты; 2 - тремолитизированные серпентиниты; 3 - амфиболиты; 4 - хлоритизированные залежи железисто-магнезиальных слюд; 5 - вермикулитизированные скопления биотита; 6 - кварциты; 7 - биотитовые гнейсы; 8 - мигматиты; 9 - пегматиты (по З.И.Танатар-Бараш и Н.Ф.Дуднику, 1968, с дополнениями авторов).

В пределах месторождения развиты породы, в которых содержатся:



Последовательная смена зон связана, как видно, с увеличением кремнекислотности минералов (K_{Si}). Этот коэффициент был предложен для оценки насыщенности минерала кремнием (Маракушев, 1968б) и для устранения терминологического противоречия с понятием кремнекислотности пород (основная, кислая), утвердившегося с классификацией Р. Шенда. Возрастание K_{Si} в минералах сопровождается сокращением температурных различий между границей поля устойчивости и разложением в насыщенной кремнеземом среде.

В центральной части участка встречаются антофиллит-серпентинитовые останцы в тремолитизированных серпентинитах. При микроскопическом изучении можно заметить, что тремолитовые агрегаты деформируют длиноволокнистые обособления антофиллита, сохраняющие в интерстициях серпентин.

Как видно, краевые зоны ультраосновных тел, обогащенные флогопитом и близкими к нему железисто-магнезиальными слюдами, контролируются в значительной мере участками реакционных соотношений измененных гипербазитов и гнейсов.

ГЕНЕЗИС И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОДУКТИВНОЙ СЛЮДОНОСНОСТИ ОСНОВНЫХ ПОРОД КАМЕННОМОГИЛЬСКОГО ТИПА

Кора выветривания биотитизированных основных пород в урочище Каменные Могилы образует продуктивную толщу крупнейшего из известных к настоящему времени гидробиотитового месторождения в Приазовье.

По мнению В.И. Грубы, Л.П. Гоголя, И.А. Львовой (1969), продуктивные образования Каменномогильского месторождения относятся к глубинным габбро, впоследствии в разной мере амфиболитизированным. На разрезах они изображались в виде крутопадающих интрузий, рассекающих породы гнейсо-мигматитового комплекса. Залегание последних эти авторы рассматривали как моноклинальное. Источником биотитизации они считали Каменномогильский гранитный массив и связанные с ним процессы щелочного метасоматоза. Этот контролирующий фактор и трудности, сопряженные с его использованием, рассмотрены в гл. I.

Сходные основные комплексы значительно распространены на Украинском щите. В Приазовье они обнажаются в бассейнах Берды, Токмака, Каратыша, Каратюка и других рек. Основные породы тождественного минерального состава изучены в центральных районах Ущ, на Среднем Побужье и в других регионах Украины. Массивы слюдоносных габброидов, согласно П.П. Боровикову (1969), расположены в "зонах крупных региональных глубинных разломов и древних кристаллических щитах". Однако, по нашим данным, основные породы Приазовья и Побужья залегают конкордантно с вмещающими образованиями гнейсового комплекса и совместно с ними подвергались высокотемпературному метаморфизму и складкообразованию. Следует отметить, что габброидные интрузии обычно не широко распространены на щитах и весьма устойчивы в условиях метаморфизма высоких степеней (Судовиков, 1964). Между тем, основные породы, в которых роговые обманки ассоциируют с клино- и (или) ортопироксеном, давно рассматриваются в составе габбро-перидотитовой формации Побужья и Приазовья как переработанное габбро (Усенко, 1960; Усенко, Есипчук, Цуканов, 1971).

Данные, накопленные к настоящему времени, и эксперименты, выполненные в минувшем десятилетии, позволяют вновь обратиться к сложной проблеме генезиса названных образований. Геохимические исследования показывают, что по особенностям распределения нике-

ля и хрома основные породы Приазовья и Побужья существенно отличаются от магматических габброидов (Хмарук, Щербаков, 1970).

В подобных породах, изученных в различных регионах УЩ, наблюдается заметное сходство в условиях залегания и соотношениях с вмещающими гнейсовыми комплексами, главные черты которых кратко освещены ниже.

Пироксен- и/или амфиболсодержащие образования залегают в породах гнейсо-мигматитового комплекса в виде уплощенных линз и четковидных обособлений. Оси удлинения их обычно совпадают с текстурной ориентировкой вмещающих гнейсов. Сглаженные ограничения, заполнение трещин разрыва материалом окружающей породы, почкообразный характер линз напоминают продукты будинирования когда-то значительных по масштабам развития тел основного состава. Наиболее отчетливо проявляется линзовый будинаж, связанный с растягивающими механическими напряжениями, ориентированными нормально к границе пластов (окрестности с. Старченкова).

Влияние более поздних гнейсообразующих процессов проявлено в биотитизации будин, которая осуществляется в неодинаковых масштабах. Частным случаем этого являются биотитовые, гранат-биотитовые и гранат-амфиболовые (альмандин + сине-зеленый амфибол) оторочки вокруг будин основного состава.

Нередко наблюдается последовательное превращение амфиболитов и родственных им основных пород в богатые биотитом меланократовые обособления, образующие на фоне гнейсов своеобразные пятна. Эти продукты относятся к тeneвым (облачным, по Т.Ф. Барту) реликтам основного комплекса и широко распространены на территории Приазовья.

Внутреннее строение останцов основных пород, не испытавших существенных метасоматических превращений, по составу неоднородно. В кернах и обнажениях можно видеть слоевидное и более сложное чередование пироксеновых, двупироксеновых и бесплагиоклазовых пироксен-амфиболовых пород, а также разнообразных амфиболитов. Привлекают внимание прослои форстеритовых мраморов, гранат-биотитовых гнейсов и гиперстеновых плагиогнейсов, которые вместе с основными породами принимают участие в складкообразовании. Мощность прослоев варьирует от десятков сантиметров до десятков метров.

Структуры основных пород макроскопически довольно монотонны и изменяются от мелко- до тонкозернистых. Под микроскопом не наблюдается ни порфиробластов, ни катакластических, ни бластоцементных, ни каких-либо других структур, отражающих процесс истинания или кристаллобластеза более крупнозернистых пород.

Особенности домигматитового строения основных пород сохра-

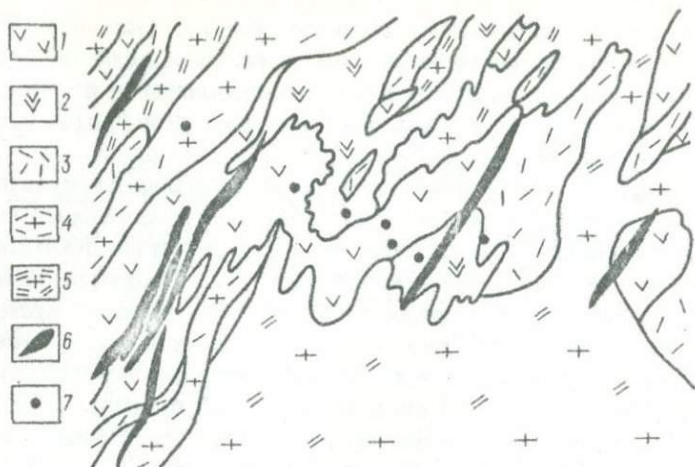


Рис. 8. Схема геологического строения участка Каменные Могилы в бассейне Каратыша:

1 - плагиоклазсодержащие, гиперстеновые и пироксеновые кристаллические сланцы; 2 - двупироксен-амфиболовые породы; 3 - биотитовые и гранат-биотитовые гнейсы и сланцы; 4 - биотитовые мигматиты; 5 - амфибол-биотитовые мигматиты; 6 - пегматитовые жилы; 7 - скважины.

нились в пластообразном массиве (рис.8). Сложный по строению массив характеризуется пликативными нарушениями, но не носит следов будинирования. Часть его вскрыта р.Каратышем, в разрезе правого берега которого наблюдается частое чередование биотитовых гнейсов и маломощных полос основных пород. Субпараллельные плоскости их контактов наклонены очень полого ($10 - 30^{\circ}$). Внутренняя структура массива характеризуется чередованием полого залегающих линзо- и пластообразных обособлений (рис.9). Эти образования заметно отличаются по железистости и парагенетическому сочетанию фемических минералов.

Складчатое строение каменномогильского комплекса основных пород, переслоенных с гнейсами и мигматитами, подтверждается непосредственными наблюдениями в коренных обнажениях правого берега Каратыша, лишь недавно вскрытых сезонным размывом четвертичных отложений. Шарнир складки резко погружается в противоположных направлениях под углом $25 - 30^{\circ}$. Складка куполовидная, осевая ее часть падает несколько более полого, чем крылья ($40 - 43^{\circ}$).

Приведем разрез (в порядке возрастания глубины) скв.4/, где регрессивные изменения основных образований проявлены не столь заметно.

Скв. 47

Скв. 48

Скв. 49

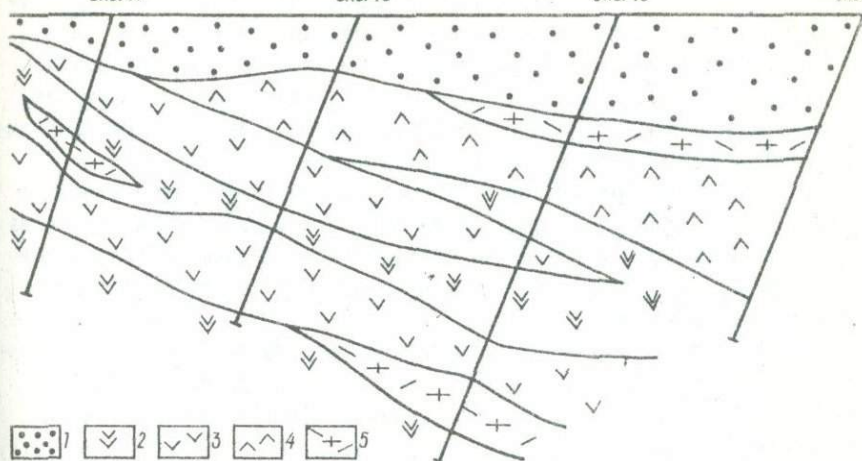


Рис. 9. Схематический разрез Каменногогильского гидробиотитового месторождения:

1 - четвертичные отложения; 2 - двупироксеновые и двупироксен-амфиболовые породы; 3 - плагиоклазосодержащие гиперстеновые кристаллосланцы и гиперстеновые плагиогнейсы; 4 - бесплагиоклазовые пироксеновые амфиболиты; 5 - биотитовые мигматиты.

1. Тонкозернистый двупироксен-амфиболовый сланец. Пироксены ассоциируют с оливково-коричневым (по Nq) амфиболом. В виде новообразований содержится близкий к альмандину гранат и синезеленая (по Nq) роговая обманка (1,1% Na_2O).

2. Гранат-гиперстеновые плагиогнейсы с переменным содержанием кварца. Связаны постепенными переходами с основными гиперстеновыми сланцами. Гиперстен частично замещается тонко сдвоенным куммингтонитом и окаймляется синезеленым амфиболом.

3. Двупироксеновый мелкозернистый амфиболит, состоящий из орто- и клинопироксенов, коричневого (по Nq) амфибола и плагиоклаза (№ 40 - 46).

4. Мелкозернистый биотитовый гнейс, содержащий 7,4% буроранжевого биотита и 10,8% нарешетчатого микроклина. Редкие выделения граната не превышают 0,1 мм.

5. Двупироксен-амфиболовый кристаллосланец. На фоне тонкозернистой основной массы развиты порфиробласты феррогиперстена (до 3 см). Они заключают в себе амфибол, плагиоклаз и пироксены вмещающей массы.

6. Гиперстен-плагиоклазовые сланцы. Мелкозернистые породы с гранобластовой структурой, иногда наблюдается графическое срастание клинопироксена с плагиоклазом.

7. Груболопчатые двупироксен-амфиболовые кристаллосланцы, слагающие резко очерченные двупироксен-плаггиоклазовые и двупироксен-плаггиоклаз-амфиболовые полосы шириной 1 - 4 см. Пироксены и буро-коричневый (по Mg) амфибол не образуют взаимозамещений. Изометричные их зерна имеют полигональные очертания. Наличие роговой обманки, судя по показателям преломления, не влияет на железистость клино- и ортопироксена.

Перечисленные типы пород в разных сочетаниях ассоциируют с пироксен- и гиперстен-плаггиоклазовыми кристаллосланцами и иногда разобщены прослоями гранат-биотитовых и биотитовых гнейсов. Равновесная совокупность клино- и ортопироксена часто встречается в породах массива.

Влияние температуры на распределение Mg и Fe между клино- и ортопироксеном давно служит объектом исследования.

При расчетах принято, что реальное распределение близко к идеальному, т.е.

$$K_p = K = \frac{[CaMg Si_2O_6][Fe SiO_3]}{[CaFe Si_2O_6][Mg SiO_3]}$$

где K - константа равновесия обменной реакции диопсид + ферросилит = геденбергит + энстатит. По мнению Бартоломе (Маракушев, 1968а),

$$K_p = \left(\frac{Fe^{2+}}{Mg}\right)_{гил} : \left(\frac{Fe^{2+}}{Mg}\right)_{ди} = 1,2$$

отвечает $T = 1400^{\circ}C$, а при $600^{\circ}C$ достигает 1,8. Распределение Mg и Fe в парагенезисе орто- + клинопироксен из основных пород Каменноугольского массива и упомянутых выше регионов Приазовья представлено в табл. 4.

Как видно из таблицы, K_p в породах массива составляет 1,76 - 2,44. Наиболее переменные значения этого коэффициента устанавливаются для кристаллосланцев из скв.47, где до глубины 40 м K_p изменяется от 1,76 до 2,20. Между тем, время и температуры формирования Каменноугольского месторождения основных пород были, несомненно, одинаковыми. Тождественный характер носит и распределение Mg и Fe^{2+} в пироксенах из основных чарнокитов в карьере близ ст.Токмак ($K_p = 1,86 - 2,44$). Становится очевидным, что существенные колебания значений K_p в равной мере проявлены в масштабе приазовской части УЩ и в локальных обособлениях двупироксеновых пород.

Корреляционная кривая на графике (рис.10) пересекает линии идеального распределения, обнаруживая тем самым заметное несоответствие между коэффициентом распределения и константой равновесия обменной реакции. Это обстоятельство согласуется с исследованием А.А.Маракушева, по данным которого Mg и Fe^{2+} в сосуществующих пироксенах ведут себя по закону простых растворов лишь при температурах более $1000^{\circ}C$. Отмеченное положение объясняет

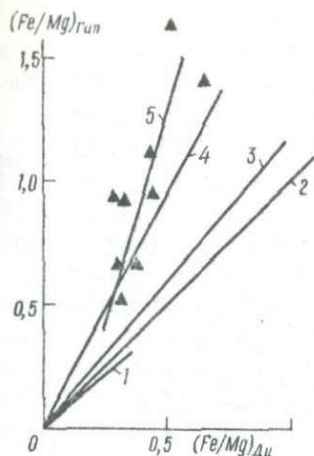


Рис. 10. Распределение Mg и Fe^{2+} в пироксеновых парах: 1 - по данным эксперимента Грина и Рингвуда ($T = 1300^{\circ}C$); 2 - линия идеального распределения ($K = 1,0$); 3 - по породам Скергаардской интрузии; 4 - линия идеального распределения ($K = 2,0$); 5 - по приазовским основным кристаллосланцам.

Т а б л и ц а 4

Распределение железа и магния в орто- и клинопироксенах, сосуществующих с амфиболами в основных породах Приазовья

Номер образца	Ортопироксен		Клинопироксен		K_p	Амфибол	
	Fe/Mg	f	Fe/Mg	f		f	K_{st}
1	0,86	46,4	0,39	28,1	2,20	48,9	0,31
2	0,88	47	0,50	32,4	1,76	50	-
3	1,41	58,5	0,67	41	2,10	54,2	0,33
4	1,63	62	0,59	36,8	2,44	50,0	0,32
5	-	30	0,17	15	-	29,4	0,35
6	0,67	40,4	0,35	26	2,68	36,8	0,29
7	0,88	46	0,33	25	2,66	46,5	0,31
8	0,68	42	0,38	27,1	1,80	44,3	0,31
9	0,52	38,1	0,28	21,7	1,86	36,5	0,30
10	1,10	52,5	0,45	32,7	2,44	-	-

Примечание: 1 - двупироксеновый гнейс, скв. 47, Каменные Могилы; 2 - двупироксеновый основной кристаллосланец, там же; 3 - кварцсодержащий двупироксеновый кристаллосланец, там же; 4 - двупироксеновый кристаллосланец, там же; 5 - бесплагноклазовый двупироксеновый амфиболит, там же; 6 - двупироксеновый гнейс, скв. 45, там же; 7 - двупироксеновый амфиболит, скв. 42, там же; 8 - двупироксеновый гнейс, р.Темрюк, с.Старченково; 9-10 - основные кристаллосланцы, карьер близ ст.Токмак.

различия K_p в пироксеновых парах магматического и метаморфического происхождения и указывает на непригодность использования K_p для оценки палеотемператур в двупироксеновых породах, образовавшихся при температурах ниже $1000^{\circ}C$. Известно, что K_p пироксенов из пимонитовых габбро, эффузивов и др., в соответствии

с экспериментальными данными (Грин, Рингвуд, 1968), близок к I,35 при $T = 1000 - 1100^{\circ}\text{C}$. Таким образом, ассоциации приазовских клино- и ортопироксенов несомненно связаны с метаморфическими процессами.

Амфиболы играют заметную роль в строении рассмотренных комплексов. Наиболее ранние по времени появления роговые обманки из каменноугольного и иных проявлений основных пород ассоциируют с пироксенами без взаимозамещений. Привлекают внимание двупироксен-амфиболовые кристаллосланцы близ сел Старченкова, Сачков и Республики, где оливково-бурые и буро-коричневые (по *Ng*) амфиболы окаймлены клинопироксеном и клинопироксен-плагноклазовым симплектитом. Основная ткань двупироксенового амфиболита со среднежелезистым гиперстеном и гастингситовой роговой обманкой захватывается в процессе роста порфиробластов высокожелезистого ортопироксена (скв. 47, Каменные Могилы). Вместе с тем, амфиболсодержащие полосы и линзы обычно отделены от пироксеновых участков резкой границей и не имеют взаимопереходов. Это наблюдается даже в масштабах микроскопических атакситовых текстур и, очевидно, отражает локальные смещения, связанные с реакцией гидратации - дегидратации на фоне равновесных соотношений между пироксенами и роговыми обманками. Химические составы амфиболов, ассоциирующих с клино- и (или) ортопироксенами в основных породах Каменноугольного массива и других регионов Приазовья, приведены в табл. 5.

Железистость роговых обманок в парагенезисе $\text{Pog} + \text{Ди} + \text{Гип}$ изменяется сопряженно с железистостью клино- и ортопироксенов (табл. 4) и в породах массива колеблется от 29,4 до 64,8 (табл. 5). Вопрос о значении железистости этих минералов в процессах глубинного минералообразования детально рассмотрен А.А. Маракушевым (1968б). Влияние сопряженного изменения железистости на природное равновесие $\text{Pog} + \text{Кв} = \text{Гип} + \text{Ди} + \text{Пл}$ изучил С.П. Кориковский (1967). Он показал, что равновесие системы, в которую входят амфибол, клино- и ортопироксен, по мере возрастания температуры смещается в область железистых составов, названная минеральная совокупность сохраняется и при повышении железистости пород. Эта закономерность не проявляется в двупироксеновых породах Приазовья. Такое положение, по-видимому, справедливо лишь для процессов, протекавших в породах с переменным отношением железа к магнию при постоянном соотношении иных компонентов. С этой точки зрения интересны данные экспериментов по эклогитизации различных базальтов, проведенных Грином и Рингвудом (1968). Ими установлено, что на положение верхней температурной границы дву-

Таблица 5

Химический состав амфиболов, ассоциирующих с пироксенами
в основных породах Приазовья, %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	47,18	41,57	43,00	42,35	43,93	41,78	43,33	48,54
TiO ₂	1,08	2,19	1,50	2,38	1,97	2,20	1,82	1,62
Al ₂ O ₃	9,68	12,55	10,55	11,47	11,52	12,28	12,46	10,00
Fe ₂ O ₃	0,90	2,91	2,70	5,91	1,70	1,90	2,02	Следы
FeO	9,50	13,93	13,68	14,40	13,41	10,37	13,10	17,28
MnO	0,08	0,28	0,12	0,11	0,17	0,11	0,09	0,15
MgO	15,01	9,11	11,12	7,35	10,74	13,28	11,24	10,55
CaO	11,42	11,52	12,30	10,55	11,48	11,83	10,53	11,32
Na ₂ O	2,07	1,90	2,40	1,96	1,50	2,38	2,37	1,62
K ₂ O	0,67	1,55	1,20	1,08	1,05	1,10	0,48	1,29
Li ₂ O	0,02	0,05	-	-	0,07	-	0,02	-
F ⁻	0,25	0,20	0,40	0,30	0,40	0,16	0,09	0,19
H ₂ O ⁻	-	0,12	-	0,16	0,03	0,16	-	0,22
П.п.п.	1,71	2,43	1,73	1,68	1,90	2,27	1,85	1,73
Сумма	99,59	100,31	100,70	99,70	99,92	99,82	99,51	99,55
Плотность	3,283	3,132	2,870	-	3,215	3,229	3,237	3,216
f	29,4	54,0	48,4	64,8	46,5	36,8	44,3	39,9
K _{Si}	0,35	0,33	0,34	0,33	0,31	0,29	0,33	0,33

Примечание: 1 - двупироксеновый кристаллосланец, скв. 49, Каменные Могилы; 2 - гиперстенный амфиболит, там же; 3 - двупироксен-амфиболовый кристаллосланец, правый берег Каратыша; 4 - гиперстен-амфиболовый кристаллосланец, там же; 5 - двупироксеновый амфиболит, скв. 42, Каменные Могилы; 6 - двупироксеновый гнейс, скв. 45, там же; 7 - гиперстен-амфиболовый кристаллосланец, р.Темрюк, с.Старченково; 8 - гранат-гиперстен-амфиболовый кристаллосланец, там же. (Аналитик Б.В.Мирская).

пироксен-плаггиоклазовых ассоциаций, кроме отношения Fe/Mg , существенно влияют содержание SiO_2 в породе и степень окисленности последней.

Амфиболы из пироксен-плаггиоклазовых кристаллосланцев Приазовья представляют собой обыкновенные роговые обманки (Усенко, 1960). Однако значения формульных коэффициентов катионов в разных структурных положениях минерала - $(Na, K)_{0,64} Ca_{2,0} (Mg, Fe^{2+})_{3,35-4,64} (Al, Fe^{3+}, Ti)_{0,64-1,55} (Si)_{6,91-8,18} Al_{1,09-1,32}$ существенно приближаются к значениям характерным для паргасит-ферропаргаситовой серии - $NaCa_2 (Mg, Fe^{2+})_4 (Al, Fe^{3+}, Ti) [Si_6 Al_2 O_{22}] (OH)_2$. По составу эти амфиболы попадают в область (рис. II, поле I), образованную гастингситами (паргаситами) метаморфических и магматических пород, что связано с изоморфизмом $Na + Al \rightarrow Si$ и

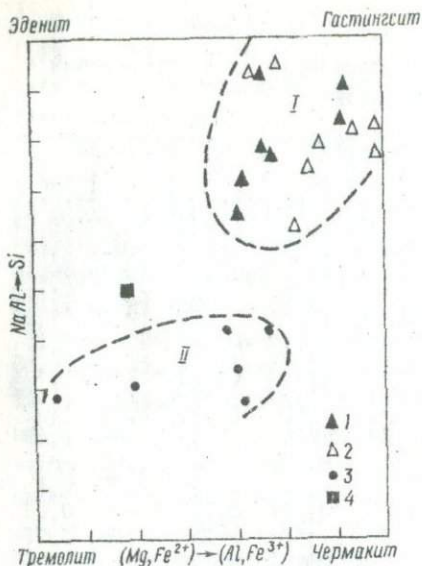


Рис. 11. Схема составов роговых обманок из пироксеновых пород Приазовья: I - роговые обманки; 2 - гастингситы; 3 - амфиболы более низких ступеней метаморфизма; 4 - обыкновенная роговая обманка.

$(Mg, Fe^{2+}) \rightleftharpoons Al_{VI} Al_{IV}$. Замещение $Si^{4+} \rightarrow Al_{IV}$, отмеченное В.В.Закруткиным (1964) в качестве критерия фациального разделения, не позволяет наметить границу между разновозрастными амфиболами Приазовского региона. Роговые обманки с умеренным изоморфизмом $Na + Al \rightleftharpoons Si$ либо замещают пироксены и гастингситы, либо входят в состав амфиболитов, ассоциирующих с гнейсами относительно низкотемпературных фаций (район Бердянского водохранилища, окрестности сел Андреевки, Куйбышева и др.).

Разнообразие ионных замещений и существование переходных групп затрудняют выделение изученных амфиболов и по оптическим свойствам, и по параметрам элементарной ячейки. Однако предварительно их можно разделить так: 1) гастингситы (рис.11, поле I) $a = 9,84 \div 9,90 \text{ \AA}$, $b = 18,00 \div 18,09 \text{ \AA}$, $c = 5,31 \div 5,29 \text{ \AA}$, $\beta = 104^{\circ}55' \div 105^{\circ}00'$; 2) более поздние по времени появления роговые обманки с низким содержанием щелочей (рис.11, поле II) $a = 9,53 \div 9,80 \text{ \AA}$, $b = 18,04 \div 18,07$; $c = 5,29 - 5,30 \text{ \AA}$, $\beta = 104^{\circ}49' \div 105^{\circ}00'$ (параметры элементарной ячейки рассчитал А.Л.Литвин).

В основных породах бассейна Каратыша вместе с пироксенами развиты изотемпературные роговые обманки гастингситовой группы, железистость которых изменяется в широких пределах. С этой точки зрения интересно экспериментальное исследование разложения паргасита и ферропаргасита. Последний при $P_{H_2O} = 1000 \text{ атм}$ и $T = 950^{\circ}\text{C}$ устойчив, в условиях аналогичного водного давления

разлагается лишь при 1040°C близ тройной точки паргасит - (Ди + Фо + Шп + Не + Ан) - расплав. Эти эксперименты не объясняют развития высокотемпературных амфиболов в Приазовье. Продукты распада паргаситов существенно отличаются от изученных паргенезисов, которые представляют собой системы, насыщенные кремнеземом. Реакции разложения паргасита в системах, недосыщенных и насыщенных кремнеземом, могут быть представлены в следующем виде: $Пар = 1,5 Ди + Фо + Не + 0,5 Ан + H_2O (\Delta Z_1)$; $Пар + 4 Кв = 3 Эн + Ди + Аб + Ан + H_2O (\Delta Z_2)$; $3 Эн + Ди + Аб + 0,5 Ан = 0,5 Ди + Фо + Не + 0,5 Шп + 4 Кв (\Delta Z_3)$, $\Delta V = -10,0 см^3$.

Последняя реакция получена как разность первых двух. Ее свободная энергия ($\Delta Z_3 = \Delta Z_1 - \Delta Z_2$) связана с изменением температуры разложения паргасита в системе, насыщенной кремнеземом. Термодинамические константы, приведенные в справочнике П.А.Роби (1963), позволяют по приближенной формуле $\Delta Z_T = \Delta Z_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 \cdot (T - 298)$ оценить величину ΔZ_3 при стандартных $\Delta Z_{298}^0 = +6,28$ ккал и $\Delta S_{298}^0 = -4,36$ ккал/моль·град. Значения ΔZ_T^0 для температур 500, 800 и 1000°C составляют соответственно 8,46; 9,77 и 10,64 ккал. Положительные значения свободной энергии указывают на смещение верхнего предела термостойчивости паргасита для насыщенной кремнеземом среды в низкотемпературную область. Влияние твердофазового давления на положение кривой равновесия $Пар + Эн + Ди + Лп$ можно учесть по соотношению $\Delta Z_p = \int^p (-\Delta V_3) dp$. Приращение изобарного потенциала в уравнении $\Delta Z_p, T = \Delta Z_T + \int^p (-\Delta V_3) dp$ в соответствии с $\Delta Z_{P_3} \approx \frac{\Delta V_3 P}{41,3}$ составляет 242 кал на 1 кбар литостатического давления. Влияние этого фактора оказывается незначительным и определяет крутой наклон линии равновесия к оси температур на РТ-диаграмме:

$$\left(\frac{\partial P_3}{\partial T}\right)_{P_{H_2O}} = \frac{\Delta S \cdot 41,3}{\Delta V} + 19,2 (P_{H_2O} = 100 \text{ атм}).$$

Метод совмещенных диаграмм $\Delta Z_{P_3, T} (-\mu_{H_2O}) - T$, предложенный А.А.Маракушевым (1968б), в условиях $P_{H_2O} = 1000$ атм позволяет приблизительно оценить снижение температуры паргаситового равновесия при насыщении системы кремнеземом. При $(\mu_{H_2O})_{P_{H_2O}} = 9 \div 18$ ккал/моль смещение составит 260° и 190°C соответственно.

Полное замещение магния закисным железом, по экспериментальным исследованиям, снижает температурный предел устойчивости паргасит-ферропаргаситовой серии амфиболов при $P_{H_2O} = 1000$ атм на 210°C. Переход от амфиболов тремолит-ферротремолитового ряда к минералам гастингситовой группы сопровождается гетеровалентной

заменой $Na + Al \rightleftharpoons Si$ и $(Al, Fe^{3+}) \rightleftharpoons (Mg, Fe^{2+})$. Это явление, согласно экспериментам Е.Хельнера и др. (Heller *и.а.*, 1966), Ф.Р.Бойда (Boyd, 1955) и М.Ч.Гильберта (Gilbert, 1965), повышает температуру разложения магнезиальных разностей на 215° . В области железистых составов эта разница составляет 150° . Таким образом, степень насыщения амфибола кремнекислотой может влиять на температуру равновесия не меньше, чем переменная железистость.

Сопоставление кремнекислотности изученных роговых обманок проведено с помощью специального коэффициента (Маракушев, 1968):

$$K_{Si} = \frac{n_{Si} \cdot x_{Si}}{(n_{Si} \cdot x_{Si}) + (n_A \cdot x_A) + \dots + (n_M \cdot x_M)}$$

где n_{Si} , n_A , n_M - числа катионов в формуле, а x_{Si} , x_A , x_M - электроотрицательности элементов, по Хайсинскому и Полингу. Значение коэффициента кремнекислотности (K_{Si}) изменяется от 0,29 до 0,35. Наиболее высокое значение получено для роговой обманки, сосуществующей в бесплагиоклазовом амфиболите с пироксеном. Низкие значения K_{Si} соответствуют амфиболу из двупироксен-плагиоклазового кристаллосланца, содержащего 4,2% кварца. Роговые обманки с $K_{Si} = 0,32 \div 0,33$ входят в состав двупироксеновых пород, в которых нет кварца и содержится 29 - 37% плагиоклаза. По-видимому, амфиболы с низкими значениями K_{Si} устойчивы в породах с относительно высоким содержанием кремнезема. Отметим, что гастингситы нередко развиты в гранитах и гнейсах. Десилификация породы способствует устойчивости роговых обманок с более высокой кремнекислотностью. Очевидно, этим объясняется и образование ассоциации тремолитсодержащих пород (продуктов изменения гипербазитов) и двупироксеновых гастингситовых кристаллосланцев (с. Липовеньки).

Проведенные Д.Грином и А.Рингвудом (1968) экспериментальные исследования эволютизации базальтов позволяют рассматривать двупироксен-плагиоклазовые породы Приазовья как промежуточную стадию этого процесса. При температурах $1000 - 1280^{\circ}\text{C}$ возрастание P фиксирует границу равновесия $Ди + Гип + Пл \rightarrow Gr + Ди + Гип + Пл$ по появлению граната. Приближенная экстраполяция этих данных в область более низких температур показывает, что для интервала $T = 800 \div 900^{\circ}\text{C}$, отвечающего равновесию $Пар + Кв = Ди + Гип + Пл$, твердофазовое давление, по-видимому, не превышало 7 кбар.

Содержание Al_2O_3 в гиперстезах основных пород Приазовья колеблется от 1 до 2%. Увеличение количества этого компонента в ортопироксенах до 4 - 5% относится к редким явлениям и, по результатам опыта (Грин, Рингвуд, 1968), может быть связано с низ-

ким отношением Na/Ca в исходных породах. Тогда при высоких давлениях анортитовый компонент может поглощаться твердым раствором пироксена. Спорадические находки граната в сильно железистых двупироксеновых породах (р. Берда, пос. им. К. Маркса), по-видимому, фиксируют предел давления, при котором устойчивы безгранатовые двупироксен-плаггиоклазовые ассоциации.

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. Условия геологического развития, масштабы изменения состава, а также структурно-текстурные признаки основных пород Приазовья и несомненно магматических габбро существенно различаются (Усенко, 1960; Богатиков, 1966). Изучение последних за пределами УЩ показывает, что габброиды устойчивы в условиях высоко-температурного регионального метаморфизма (Судовиков, 1964).

2. Рассмотренные комплексы образовались при $T = 800 \div 900^{\circ}C$ и $P_s \approx 7$ кбар, соответствующих условиям гранулитовой фации.

3. Амфиболы, ассоциирующие с пироксенами, относятся к минералам гастингситовой группы, устойчивым при указанной температуре. Согласно экспериментам и термодинамическим расчетам, изученные роговые обманки связаны с пироксенами равновесием типа $Par + Kв = Эн + Ди + Пл$, положение которого зависит не только от переменной железистости этих минералов. Пределы изоморфных замещений $NaAl \rightarrow Si$ и $(Al, Fe^{3+}) \rightarrow (Mg, Fe^{2+})$, очевидно, обусловлены химизмом метаморфизируемой породы, где большую роль играет концентрация.

4. Клино- и ортопироксены равновесны с указанными амфиболами, что видно из сопряженно изменяющейся железистости и микроскопических наблюдений. Взаимопроникновение этих минералов, по нашим данным, не отражает процесса замещения пироксенов гастингситоподобной роговой обманкой. По особенностям распределения Mg и Fe^{2+} изученные пироксеновые пары относятся к метаморфическим ассоциациям. Однако в них наблюдаются большие колебания значений K_p даже в породах небольшого массива, а распределение Mg и Fe^{2+} заметно отклоняется от идеального. Эти обстоятельства не позволяют использовать полученные данные для палеотермометрических выводов.

5. Минеральные совокупности основных пород представляют собой наиболее древние из доступных нашему наблюдению продукты регионального метаморфизма в Приазовье. Следует отметить сравнительно небольшую мощность основных тел, значительную насыщенность ими вмещающей гнейсовой толщи, частое чередование их с мраморами и иными парародами. По-видимому, эти образования являются метаморфизованными продуктами древнейшего послыонного внедрения ба-

зальтоидов, когда базальтовая магма инъецировала в пластичные, с трудом поддающиеся сквозному разрыву слоистые толщи.

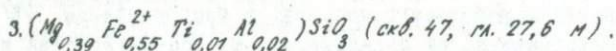
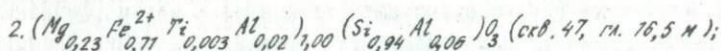
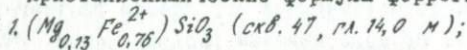
Биотитообразование в породах основного метаморфического комплекса относится к весьма сложным явлениям. Установлено несколько морфологических типов продуктивного ослюденения.

А. Тонко- и мелкозернистые амфиболиты и основные кристаллосланцы, равномерно насыщенные мелкочешуйчатым биотитом. Они наиболее характерны для центральной части Каменноугольского месторождения и его юго-западной оконечности. Биотит в основных породах не развивается за счет других фемических минералов. Он занимает главным образом интергранулярные промежутки пироксенов, плагиоклаза и роговой обманки.

Пегматитовые и пегматоидные прожилки, связанные с мигматизацией гнейсовой толщи, обычно не встречаются. Однако редкие случаи инъецирования приводят лишь к перекристаллизации биотита, который в призальбандовых частях становится более крупночешуйчатым. Биотитсодержащие основные породы образуют пластообразные и линзовидные обособления мощностью от 2 до 15 м. Они чередуются с графит-биотит-гранатовыми, биотит-гранатовыми и иными гнейсами.

На незатронутых мигматизацией участках встречаются рассекающие прожилки плагиогранитного состава, содержащие весьма железистый ($f = 70 \div 75\%$) гиперстен. Содержание кварца в них переменное. Оно варьирует от 47 - 50% до полного исчезновения. Встречаются и крупнозернистые разности гиперстеновых плагиогранитов, рассекающих основные породы каменноугольского комплекса (скв. 49, гл. 44,5 м). В прожилках гиперстеновых плагиогранитов развиваются крупные (до 5 см) порфиробласты феррогиперстена.

Кристаллохимические формулы феррогиперстенов:



Составы гиперстенов из плагиогранитных инъеций тождественны составам порфиробластов. Гиперстенсодержащие породы плагиогранитного облика относятся к чарнокитовому комплексу Приазовья.

Появление биотита в равномерно ослюденелых основных породах предшествует инъециям гиперстеновых плагиогранитоидов. Так, например, в тонкозернистых биотитовых амфиболитах (скв. 49, гл. 62,3 м) наблюдались плагиогранитные прожилки с порфиробластами бледно-серо-зеленого плагиоклаза (7 - 8 мм) и гиперстена (3 - 5 см). Под микроскопом дупироксен-гастингситовые амфиболи-

ты содержат: 42% темно-буро-зеленого (по Mg) гастингсита, 8% гиперстена, 11% клинопироксена, 23% биотита, 15% плагиоклаза (№ 40 - 50) и около 1% магнетита. Биотитовые чешуйки заполняют интергранулярные промежутки. Изучение порфиробластов гиперстена показало, что в них нередко заключены отторженцы основной массы замещенной породы. Структура вмещающего основного кристаллосланца или амфиболита, а также и оптические свойства феррических минералов не изменяются.

Таким образом, биотитизация в некоторых основных породах каменноугольного комплекса не только предшествует мигматизации, но и оказывается более древней, чем высокотемпературная плагиогранитизация, связанная с формированием приазовских чарокитов.

Б. Биотитовые и гранат-биотитовые оторочки маломощных основных тел на контакте с гнейсами. Периферическое ослюденение в основном связано с двупироксеновыми кристаллосланцами (мощностью 0,5 - 2 м) и нередко сопровождается обильными пегматоидными инъ-екциями. В реакционной зоне возрастает содержание кварца и активно протекает деанортитизация плагиоклаза. Ассоциации феррических минералов в основных породах (амфибол + ортопироксен ± ± клинопироксен) замещаются парагенезисом граната с биотитом.

Это явление особенно отчетливо наблюдалось в керне скв. 49. Прослой тонкозернистого гиперстенового амфиболита мощностью 1,6 м на контакте с биотитовым гнейсом оторочен гранат-биотитовой каймой. Толщина последней 35 см. Внешняя ее часть представляет собой гранат-биотитовый слюдит, а центральная и внутренняя содержат реликты гиперстенового амфиболита. Составы новообразованных граната и биотита приведены в табл. 6.

Этот тип продуктивного ослюденения исследован в Приазовье на участках близ сел Старченкова и Садового, в Среднем Побужье на участке Молдовских магнитных аномалий. В изученных гранатах по мере убывания общей железистости возрастает концентрация MnO. Учитывая изоморфизм $Fe^{2+} \rightarrow Mn$, Л.Л.Перчук (1970) вывел количественную температурную зависимость распределения (Fe + Mn) и Mg для пары гранат - биотит. Показания гранат-биотитового геотермометра для парагенезисов из табл.6 заключены в области $T = 560 - 600^{\circ}C$. По этим данным, реакционное биотитообразование осуществлялось на границе амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций.

Важной типоморфной особенностью гранатов из указанной генетической группы слюдитов является высокая концентрацияgrossулярного компонента и сходство по составам с гранатами из гранатовых амфиболитов.

Т а б л и ц а 6

Кристаллохимические формулы гранатов и биотитов из
реакционных зон в основных породах

Коэффициент	Каменные Могилы, скв. 49		Молдовский участок, скв. 16 643		Темрюкский участок	
	Гранат	Биотит	Гранат	Биотит	Гранат	Биотит
Si	3,01	2,71	2,87	2,61	2,92	2,89
Al _{IV}	-	1,29	-	1,39	-	1,11
Mg	0,33	1,51	0,49	1,48	0,44	1,13
Fe ²⁺	1,80	1,16	1,28	0,51	1,64	1,01
Ca	0,55	0,06	0,73	0,02	0,58	0,03
Ti	-	0,20	0,07	0,14	0,0	0,28
Mn	0,06	-	0,37	-	0,15	0,05
Al _{VI}	-	0,05	2,00	0,25	2,02	0,50
K	-	0,85	-	0,75	-	0,86
Na	-	0,06	-	0,03	-	0,05
OH	-	1,79	-	2	-	2
nH ₂ O	-	-	-	0,46	-	1,01
f	86,7	4,62	74,9	40,0	84,6	55,8
X _{Mg}	0,849	0,438	0,780	0,336	0,818	0,528

БИОТИТОНОСНЫЕ ГИПЕРБАЗИТЫ ПРИДНЕПРОВЬЯ

Ультраосновные породы широко развиты в пределах этого района. Одно из месторождений вермикулита, связанное с этими породами, вскрыто эрозией в бассейне Волнянки близ с. Михайловки (Запорожская обл.).

Биотитизированные продукты метаморфизма гипербазитов вскрыты в б. Кудинова. Глубоко измененные ультраосновные породы образуют линзовидное тело, вытянутое в северо-восточном направлении и залегающее среди мелкозернистых биотитовых гнейсов. Последние рассечены сетью пегматитовых жил и пегматоидных прожилков.

На протяжении 95 - 100 м горными работами вскрыты биотиты, актинолиты, тальковые и актинолит-тальковые породы. Мощность прослоев изменяется от 1 см до 1 м и более; мощность пегматитовых и пегматоидных жил - от нескольких сантиметров до 10 м. Перечисленные породы обычно сильно разрушены, и диагностика их затруднена. Однако, по мнению Н.П. Семененко (1935), "здесь можно установить некоторую закономерность в распределении прослоев пород вокруг жил и чечевиц пегматита. Обычно у самого контакта с пегматитом почти всюду располагается прослоек биотитовый, дальше идет прослоек актинолит-биотитовый и, наконец, тальковый. Участками тальк окварцован". Там же отмечается зональное

строение призальбандовых участков пегматитовых жил: пегматит — биотитовое скопление — актинолитовая порода — тальковая порода. Эту зональность автор связывает с силификацией вмещающих пород, недосыщенных SiO_2 , и с обогащением их щелочами за счет флюидно-пегматитового расплава. Тождественные явления наблюдаются при переработке ультраосновных пород Побужья и Приазовья.

Биотиты из призальбандовых оторочек пегматитовых жил в б.Кудинова по составу соответствуют аналогичным образованиям из гипербазитов Побужья. Ниже приведен анализ негидратированного биотита из линзовидного останца в залежи гидробиотита, окружающего пегматитовую жилу (в %): SiO_2 35,79; TiO_2 5,40; Al_2O_3 13,29; Fe_2O_3 5,28; FeO 15,40; MnO 0,36; MgO 11,54; CaO 0,29; Na_2O 0,20; K_2O 6,98; F 0,94; н.п.п. 3,56; H_2O^- 0,22; сумма 99,35, плотность 3,140 (аналитик Г.Я.Скрынник).

Тело измененных ультраосновных пород разобрано пегматитовыми жилами и глубоко вдающимися в него участками мигматизированных гнейсов. В последних нередко наблюдаются отторженцы ультраосновных пород, превращенные в почти мономинеральные слюдиты. Интенсивная биотитизация отмечена и в "языках" апогипербазитовых пород, которые вдаются во вмещающие гнейсо-мигматиты.

Если судить по продуктам гидролиза, то слюды приконтактной части массива оказываются близкими к флогопиту (в %): SiO_2 35,13; TiO_2 0,11; Al_2O_3 15,27; Fe_2O_3 7,92; FeO 2,58; MnO 0,12 (аналитик Б.В.Мирская). Это сильно отличает их от более поздних по времени образования биотитов, связанных с пегматитовыми жилами. Последние по сравнению с описанными флогопитами характеризуются более высокими значениями общей железистости и концентрацией алюминия в шестерной координации.

Типоморфные признаки биотитов, близких к флогопиту, напоминают слюды досерпентинитовой стадии из гипербазитов Побужья. В составах биотитов из пегматитовых оторочек нет различий.

Особенности геологического строения этого тела (и подобных ультраосновных тел в Приднепровье) в значительной степени неясные. Сложный абрис контактов и реакционные взаимоотношения с гнейсовой толщей маскируют первоначальное пространственное положение тела измененных гипербазитов. Некоторыми скважинами в период предварительной оценки участка вскрыты тонкозернистые амфиболиты (плагноклаз № 35-45 - 56,5%; зеленая роговая обманка - 38,0; эпидот - 4,2; биотит, сфен, гидрокислы железа - 1,3%), чередующиеся с апогипербазитовыми породами. Если основные и ультраосновные породы участка считать комагматичными, то особенности залегания амфиболитов в прирусловых обнажениях р.Волнянки

и ее притоков приобретают существенное значение. Тонко- и мелкозернистые амфиболиты, подобные отмеченным выше, переслаиваются с гнейсами, залегая при этом весьма полого. Это наблюдалось, в частности, в коренных обнажениях близ с. Грушевки. Линейные тектурные элементы (параллельная линейность и контакты с основными породами) гнейсов и амфиболитов простираются в северо-восточном направлении. Углы падения небольшие ($20-40^{\circ}$).

Значительная часть запасов вслучивающихся гидрослюд, соответствующих вермикулиту, локализуется в сланцеподобных слюдитях. Исходный состав биотитов в них близок к флогопитам. Пространственная ориентировка сланцевидных слюдитов практически совпадает с ведущим простиранием вмещающих гнейсов и элементами залегания амфиболитов, развитых близ б. Кудинова. Эти предпосылки положены в основу построения профилей по керну поисковых скважин (рис. 12). Пологое залегание потенциально продуктивных образований и тел с установленной вермикулитоносностью можно наблюдать и в других районах Приднепровья. Трёмолитизированные и оталькованные массивы ультраосновных пород не отличаются в петрографическом и геологическом отношении от продуктивных пород Волянского участка. Так, например, в бассейне Самары (на 40 км южнее г. Павлограда) небольшие тела измененных ультраосновных пород образуют кулисообразные, цепочковидные и пластовые залежи, располагаясь субпараллельно ведущему простиранию гнейсовой толщи (рис. 13).

Приведенный пример является весьма типичным для мелких ультраосновных и основных тел Орехово-Павлоградской полосы магнитных аномалий, особенно в толще подстилающих metabазитов (устное сообщение Н. П. Семеновко). Показанная на рис. 13 субпараллельная ориентировка основных и ультраосновных тел может создать впечатление приуроченности их к серии дизъюнктивов северо-восточного простирания. Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что основные и ультраосновные тела перемежаются с высокоглиноземистыми метаосадочными образованиями — силлиманитовыми гнейсами и сланцами, которые некогда были продуктами древнейшего осадконакопления. Послойное чередование механически хрупких метаморфических глиноземистых и ультраосновных пород более вероятно в доскладчатый и дометаморфический период развития саксаганской metabазитовой серии.

Из изложенного видно, что существование даже одного вермикулитоносного тела ультраосновных или основных пород в Приднепровье является важной предпосылкой для положительной оценки перспективности района. Главными контролирующими факторами следует считать не дизъюнктивные зоны, а особенности распространения местных складчатых структур.

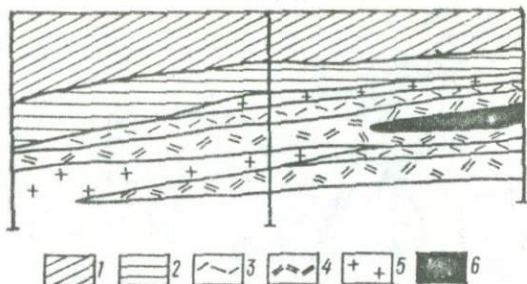


Рис. 12. Геологический разрез продуктивной толщи Волнянского участка:

1 - четвертичные отложения; 2 - нонктронитовая кора выветривания и делювий ультраосновных пород; 3 - тальк-тремолитовые и актинолитовые породы; 4 - вермикулитовые залежи; 5 - мигматитогнейсы; 6 - пегматитовые тела.

Выше подчеркивалось большое значение вермикулитоносной биотитизации, связанной с силификацией ультраосновных пород при формировании гнейсового комплекса. Отмечалось, что данное явление наиболее полно проявлено в серпентинитовых массивах Побужья. Ослюденение краевых частей ультраосновных массивов и их последующая вермикулитизация были подмечены Н.П.Семеновым (1934) еще в тридцатые годы. Он сопоставляет ультраосновные образования близ г.Славгорода (б.Шатохина) с породами, вскрытыми на Волнянском участке.

Вермикулитовые залежи в окрестностях г.Славгорода пространственно и генетически связаны с серией будин ультраосновного состава, окаймляющих с юга никеленосный Славгородский массив метаморфизованных дунитов и перидотитов (рис.14). Продукты изменения этих гипербазитов представлены серпентинитами, тальковыми сланцами, тремолитовыми, тремолит-серпентинитовыми породами. Для пород массива и окаймляющих его небольших будинированных тел характерны сходные состав и структурно-текстурные особенности.

В 1972 г. по рекомендации ИГФМ АН УССР были пробурены поисковые скважины, вскрывшие на восточном склоне б.Шатохина вермикулитовые тела, описанные Н.П.Семеновым еще в 1934 г. По профилям поискового бурения установлено субширотное простирание продуктивных тел протяженностью более 1 км. В разрезах скважин чередуются существенно вермикулитовые прослои (10 - 30 м) с небольшой примесью серпентина, тремолита и талька, оталькованные антигоритовые серпентиниты с тремолитом и колломорфными выделениями карбонатов, эпидотовые амфиболиты и крупнокристаллические породы,

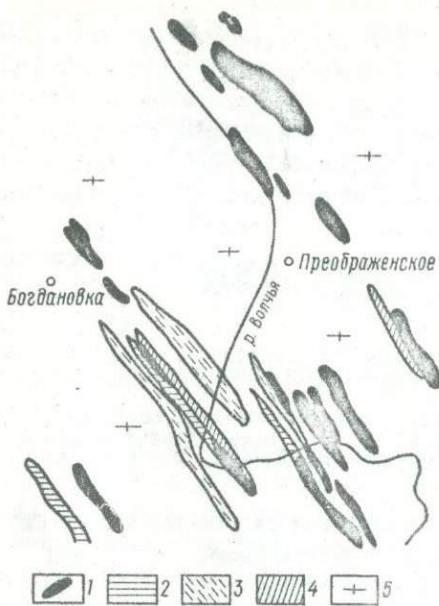


Рис. 13. Схема размещения небольших тел ультраосновных и основных пород в метаморфическом комплексе бассейна Волчьей: 1 - ультраосновные и основные породы; 2 - силлиманитовые и другие высокоглиноземистые парасланцы и гнейсы; 3 - пироксеновые гнейсы; 4 - гранат-биотитовые и биотитовые гнейсы; 5 - граниты, гранитоподобные гнейсы и мигматиты саксаганской серии.

состоящие из плагиоклаза и роговой обманки, которые в этом районе относят к диоритам и гранодиоритам, если в них содержится кварц. Изучение этих пород показало, что они приурочены к участкам развития амфиболитов и связаны с ними постепенными переходами. Встречаются разности крупно- и среднезернистых пород диоритового состава с отчетливыми реликтами амфиболитов /с кв. 668/. Таким образом, диоритовидные образования представляют собой продукты собирательной перекристаллизации тонко- и мелкозернистых амфиболитов и не могут служить источником продуктивной биотитизации. Мы предлагаем называть их эпидиоритами, что полностью соответствует особенностям их распространения и генезиса.

Славгородское вермикулитопроявление представляет собой несколько серий близких кулисообразных тел, ориентированных согласно мелким пологим складкам. Куполовидные складки расположены вдоль контакта ультраосновного массива и как бы облекают его с юга и востока. Доскладчатый возраст интрузива и большое сходство его пород с вермикулитоносными образованиями позволяют предположить, что последние являются телами, отторженными от массива в процессе складкообразования. Продуктивное ослюденение, по-видимому, связано с силификацией и щелочным метасоматозом при формировании гнейсов. Следует отметить, что серпентиниты, развитые совместно с амфиболитами и эпидиоритами, не содержат значи-

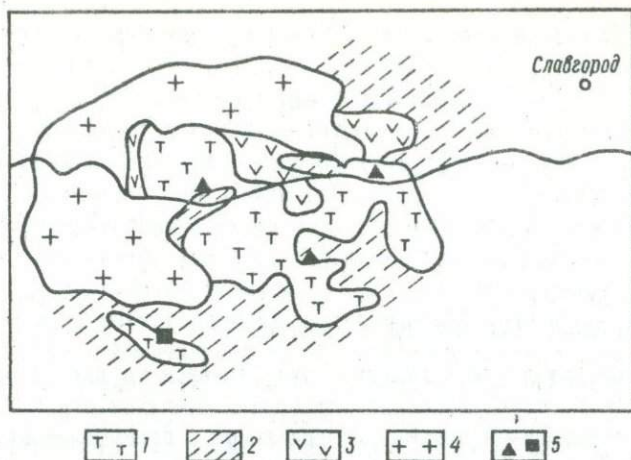


Рис. 14. Схема геологического строения Славгородского массива ультраосновных пород:

1 - измененные ультраосновные породы; 2 - гнейсы; 3 - амфиболиты; 4 - граниты; 5 - вермикулитопоявления.

тельных скоплений биотита. В этих случаях он встречается как второстепенная примесь. Тела ультраосновных пород с высокой концентрацией биотита обычно приурочены к биотитовым гнейсам.

Вермикулиты прослеживаются в скважинах до глубины 50 - 70 м. Зона перехода к слабо гидратированным биотитам расположена, видимо, на глубинах порядка 80 - 90 м. Вермикулиты в пределах зон продуктивного выветривания сохраняют большое постоянство состава и технических свойств. Вермикулитовые тела, вскрытые бурением в 1972 г., являются частью более крупного месторождения. Они, по нашим данным, прослеживаются в направлении группы тел тальк-содержащих пород, разбуренных юго-восточнее Славгородского массива. Окрестности массива могут быть охарактеризованы как район, в котором локализируются промышленные запасы вермикулита.

Глава 3

ВЕРМИКУЛИТОНОСНЫЕ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Исследование кор выветривания Украинского щита имеет почти столетнюю историю. Внимание геологов в основном было обращено на прогнозирование поисков каолиновых и бокситовых месторождений, экзогенных никелевых и никелево-кобальтовых руд, россыпей ильменита, циркона, касситерита и др. (Кондрачук, 1971). Вермикулитовые коры выветривания, как самая молодая область исследования на Украине, лишь упомянуты в работах предшествующих исследователей (Эльянов, Додатко, 1971). Эти экзогенные образования еще не нашли отражения на многочисленных картах развития кор выветривания (Эльянов, Додатко, 1971; Кондрачук, 1971).

ВОЗРАСТНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОСЛЮДИСТЫХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ

Вермикулитовые коры выветривания побужской, приазовской и приднепровской частей Ущ отличаются сложным строением. Влияние выветривания различных эпох на масштабы и форму локализации гидробiotит-вермикулитовых залежей неясно даже с позиций их прикладного значения. В этой связи интересны соотношения развития гидрографической сети и форм гипергенного чехла, отмеченные авторами в главных вермикулитовых провинциях Ущ — Побужье и Приазовье.

В бассейне Юж. Буга (близ г. Свирнева) в коренных обнажениях вскрываются тонко- и мелкозернистые биотитовые гнейсы, чередующиеся с маломощными гранитоподобными полосами. По мере приближения к почвенному слою гнейсы постепенно каолинизируются. Близ поверхности в рыхлой каолиновой массе сохраняются структурно-текстурные признаки гнейсов, ориентировка полосчатости и тонкие, не затронутые выветриванием кварцевые прожилки. Преобразование гнейсов в каолиниты сопровождается гидратацией биотитов, содержание которых достигает 20 — 25%. Последняя стадия превращения гнейсов способствует образованию гидробiotита с 30 — 50% вермикулитовых прослоек. Дифрактограммы отражают беспорядочное переслаивание пакетов вермикулита и смешаннослойных гидрослюд с

чередующимися биотитовыми и вермикулитовыми слоями (1 : 3), а также биотита ($d/n = 9,8 \text{ \AA}$). Дилатометрическая картина вспучивания является типично гидробиотитовой.

Непосредственно на каолинит-гидробиотитовых продуктах выветривания гнейсов залегают слабо сцементированные косослоистые песчаники, отнесенные, по данным геологического картирования, к неогеновым образованиям. Они располагаются полого и характеризуются хорошо выраженной косою слоистостью, а также слабой сортированностью. В основании толщи песчаников заметны обломки перемытых каолинитизированных гнейсов. Приуроченность этих аллювиальных образований к современной речной долине и наличие обломков подстилающих апогнейсовых каолинов позволяет относить их к продуктам перемыва вермикулитоносной коры выветривания. Зональность и особенности взаимоотношения последней с песчаниками показаны на рис. 15.

Горизонт песчаников и гравелитов быстро выклинивается в направлении борта речной долины и заметно вытянут вдоль русла. Обломки гнейсов, залегающие главным образом в основании горизонта, в петрографическом отношении хорошо коррелируются с материнскими метаморфическими породами. Гидробиотиты в обломках не отличаются на дифрактограммах от гидрослюд из зоны выветривания, показанной на рис. 15 пунктирными крестиками. Макро- и микроскопические наблюдения указывают на равномерную каолинитизацию обломков.

Грубая сортировка обломочного материала, почти исключительно кварцевый состав, весьма слабая окатанность даже псефитовых фракций свидетельствуют о быстром отложении осадков и незначительной дистанции их переноса. Судя по состоянию верхней кромки коры выветривания, состоящей почти наполовину из каолинита, глинистые минералы легко удалялись в процессе ее перемыва. Становится очевидным, что вермикулитсодержащие коры выветривания существовали до заложения речной сети. Эта возрастная особенность кор выветривания с развивающимся и устойчивым вермикулитом (или гидробиотитом в случае железистых исходных слюд) проявляется и в других районах щита.

В Приазовье, в бассейне Каратыша (близ бывшего хут. Петровского) прирусловые обнажения вскрывают бесплагиоклазовые амфиболиты, биотитизированные на контакте с пегматитовыми жилами. Крупно- и среднечешуйчатые агрегаты биотита превращены в гидробиотит с высоким коэффициентом вспучивания. Гидробиотитовая кора выветривания напоминает по форме вложенные террасы и отчетливо контролируется очертаниями речной долины (рис. 16).

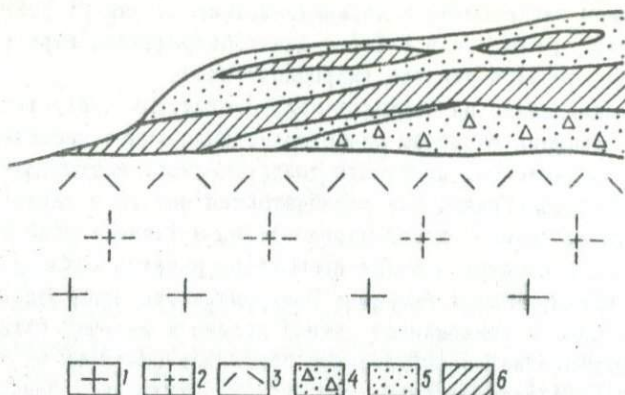


Рис. 15. Разрез горизонта косослоистых песчаников, образовавшихся в результате перемива каолинитизированных гнейсов: 1 - неизмененные биотитовые гнейсы; 2 - вермикулитизированные гнейсы; 3 - зона развития каолинитов; 4 - обломки каолинитизированных биотитовых гнейсов; 5 - неотсортированные косослоистые песчаники; 6 - гравелиты.

Отвечающие языкоподобные участки гипергенного разложения описываемых пород приурочены к мелким зонам дробления, почти перпендикулярным к оси главного эрозионного вреза.

В зоне наиболее активного гидролиза биотиты переходят в смешаннослойные гидробиотиты, на дифрактограммах которых отмечается большая интенсивность рефлексов с $d/n = 14 \text{ \AA}$. Гидробиотитовые и вермикулитовые прослойки чередуются с отношением слоев 1 : 2. Насыпной объемный вес фракции 1 - 5 мм составляет $\sim 200 \text{ кг/м}^3$ и с возрастанием размеров зерен (5 - 10 мм) увеличивается до 250 кг/м^3 .

Взаимотношение более ранних (вермикулитоносных) продуктов выветривания с наложенной корой выветривания площадного типа показано на рис. 17. На участках их сочленения гидробиотитовые скопления замещаются монтмориллонитом, представленным кальциевой диоктаэдрической разновидностью.

Оба минерала иногда образуют смешаннослойные кристаллы: гидробиотит (30 - 50% вермикулитовых прослоев) - монтмориллонит. Как видно, дезинтеграция и дальнейшее разложение метаморфических пород в зоне гипергенеза развивались по приповерхностным трещинам. Последние, по-видимому, являются результатом обновления дизъюнктивов, оперяющих крупные дислокации, и зон древнего катаклаза. Примером может служить Родионовское месторождение гидробиотита в Западном Приазовье. Биотитоносные гранат-ставролитовые сланцы и гнейсы расположены в Сорокинской зоне смятия. Первоначальные сланцы густо пронизаны тонкими кварцевыми про-

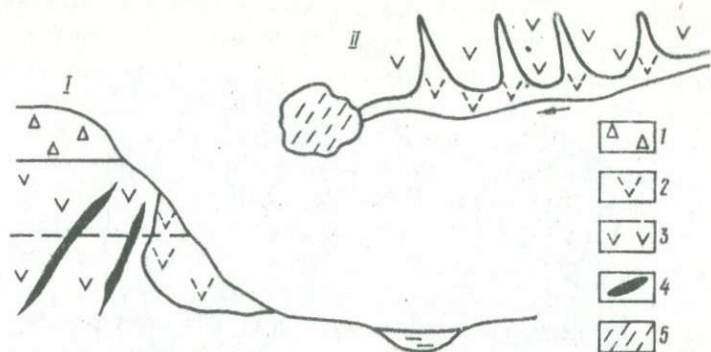


Рис. 16. Взаимоотношения разновозрастных кор выветривания и речной долины у бывшего хут.Петровского:

I - четвертичные отложения; 2 - вермикулитосодержащие коры выветривания; 3 - бесплагноклазовые амфиболиты; 4 - пегматиты (пунктиром отмечена нижняя граница площадного выветривания); 5 - водохранилище: I - в разрезе, II - в плане.

жилками. Процесс тектонического омоложения этой дислокации проявился в виде обширной зоны кливажа скольжения, в которой протекал активный гидролиз слюд. В смещенных и раздробленных обособлениях кварца часто не наблюдается явлений бластеза и залечивания. В коренных обнажениях сохраняются обломки кварца с остроугольными очертаниями, сохранность которых трудно представить в условиях повышенных температур и литостатических давлений.

Развитие кор выветривания, в которых устойчивы вермикулиты и гидробиотиты, предшествовало заложению речной сети. Определение возраста этих образований может быть сделано приближено по косвенным данным. В.Ю.Кондрачук (1971), основываясь на анализе большой литературы, отмечал следующие эпохи корообразования на Украинском щите: 1/ палеогеновую, проявленную в переработке продуктов мезозойского гипергенеза; 2/ среднемеозойскую (средняя юра - ранний мел), во время которой сформировались наиболее мощные (главным образом каолиновые) коры выветривания; 3/ среднепалеозойскую. Возраст калийсодержащих нонитритов из кор выветривания метаморфических пород Криворожья, изученных А.И.Стрыгиным, - 160 млн. лет (калий-аргоновый метод определения).

На территории Приазовского массива коры выветривания перекрываются отложениями от апт-альбского до четвертичного возраста. Апт-альбские отложения уточняют лишь верхнюю возрастную границу кор выветривания.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Вермикулитоносные коры выветривания развивались в дотретичное, предположительно позднемеозойское время. Основная часть

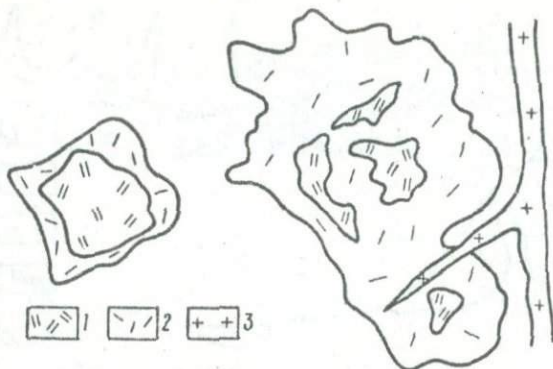


Рис. 17. Замещение гидробиотитовых скоплений монтмориллонитом: 1 - гидробиотиты; 2 - новообразования глинистых минералов с преобладанием монтмориллонита; 3 - кварц-полевошпатовый прожилок.

продуктов древнего гипергенеза размыта в результате третично-четвертичной денудации. Вермикулитовые обособления залегают в зоне сохранившихся корневых останцов.

2. Глубокое выветривание в четвертичный период и значительные мощности соответствующих кор приповерхностного разложения вызывают интенсивную каолинитизацию и монтмориллонитизацию вспучивающихся гидрослюд. Это не позволяет рассчитывать на высокое качество вермикулит-гидробиотитов, залегающих среди монтмориллонитов.

3. Вермикулитоносные коры выветривания связаны с дезинтеграцией пород вдоль мелких дизъюнктивных нарушений, часть которых, видимо, возникла при обновлении древних дислокаций. Указанные факторы впоследствии сыграли важную роль в заложении современной орографической сети, изучение которой может дать полные сведения о структурно-морфологическом развитии вермикулитовых месторождений УССР.

4. Использование карт распространения коры выветривания на территории Ущ, столь эффективное, например, при поисках белых глин, не может служить надежным методом при оценке вермикулитоносности.

Вермикулитообразующие коры выветривания в масштабах значительных регионов носят линейный характер. Однако в пределах вермикулит-гидробиотитовых месторождений, занимающих весьма ограниченные площади, влияние на структуру кор выветривания мелкой трещиноватости проследить трудно. Косвенным признаком активизации гидролиза слюд является незакономерное чередование гидробиотитов

с различными насыпными весами (Каменногильское и Андреевское месторождения). Это явление маскируется неравномерным ослюдением и неодинаковой устойчивостью пород в зона выветривания. В связи с этим интересны данные изучения керна скв. 16 648 (Среднее Побужье, с. Молдовка), который до глубины 126 м сложен выветрелыми гранат-биотитовыми сланцами. Гидролиз биотитов, отражая условия их эндогенного изменения, проявляется с переменной интенсивностью до глубины 108 м.

Считается, что гидратация по мере удаления от дневной поверхности проявляется слабее. Между тем, распределение биотитов, вермикулитизированных в различной степени, оказывается более сложным, чем это можно представить в условиях прямой вертикальной зональности.

Интенсивность вермикулитизации возрастает в сторону забоя скважины и достигает максимума в интервале 38,4 - 39,4 м. Затем, по мере удаления от поверхности, также постепенно гидратация слюды ослабевает и на глубине 72,0 - 76,8 м гидробиотит сменяется окисленным биотитом. Далее (в интервале 96,5 - 107,0 м) появляется гидробиотит, который по характеру и интенсивности изменения близок к образцам 1 и 5 (табл. 7) и, наконец, неизменная железисто-магнезиальная слюда. На глубинах 38,4 - 39,4 и 96,5 - 107,0 м проходят осевые части двух зон вермикулитизации, в которых вермикулитизация проявлена полнее, чем на периферических участках зон. В гидробиотитах внешних частей зон кроме целлочисленной серии отражений, кратных $d/n = 9,96 \text{ \AA} / (4,99 \text{ \AA}; 3,34 \text{ \AA})$, проявляются базальные рефлексы 8,28 и 4,15 \AA . Последние, видимо, связаны с нерегулярным переслаиванием биотитовых ($d/n = 10 \text{ \AA}$) и гидробиотитовых ($d/n = 24 - 25 \text{ \AA}$) слоев. Эти образования уступают место гидрослюдам, на дифрактограммах которых имеются рефлексы 10,6 \AA и 12,1 \AA . Последний рассматривается как слабый базальный рефлекс в структуре с нестрогим периодом $d/n = 24 \text{ \AA}$. Отношение биотитовых и вермикулитовых слоев приближаются к 1:1.

Гидробиотиты осевой части зоны характеризуются двумя сериями базальных отражений: $d/n = 14,4 \text{ \AA} / (7,22 \text{ \AA}, 3,58 \text{ \AA})$ и $d/n = 10,27 \text{ \AA}, 3,35 \text{ \AA}, 2,49 \text{ \AA}$, которые соответствуют правильному чередованию вермикулитовых и гидробиотитовых слоев. Далее к периферии зоны развиты гидробиотиты, тождественные образцам 2 и 4 (табл. 7). Потом, с глубиной, они переходят в слабо гидратированные биотиты с 5% вермикулитовых переслоек (обр. 6 и 8, табл. 7). Активизация гидролиза слюды установлена лишь в интервале 96,5 - 107 м (обр. 7, табл. 7). На рентгенограммах появляются отражения 8,52 \AA , 3,13 \AA , 2,60 \AA , 2,49 \AA , 2,00 и 1,66 \AA , что, согласно Ю.С. Дьяконову (1964), указывает на смешаннослойную био-

Базальные отражения гидробиотитов

1		2		3		4	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
-	-	12	20,4	-	-	4	20,4
3	13,9	-	-	100	14,7	8	14,6
-	-	40	12,1	-	-	12	12,1
100	9,96	78	10,6	82	10,27	100	10,03
12	8,28	-	-	14	8,10	10	8,03
40	7,16	100	7,12	14	7,22	20	7,16
-	-	23	6,22	-	-	10	6,24
7	4,99	20	4,92	17	4,39	9	5,05
2	4,70	-	-	-	-	-	4,64
13	4,15	43	4,17	22	4,17	-	-
29	3,57	82	3,56	18	3,57	19	3,57
100	3,34	72	3,33	51	3,35	78	3,36
11	3,14	-	-	22	3,11	9	3,11
9	2,60	18	2,68	12	2,60	7	2,68
24	2,506	20	2,490	12	2,491	10	2,490
35	2,008	11	1,983	13	2,009	15	2,005
12	1,667	11	1,642	10	1,665	10	1,639
9	1,532	-	-	7	1,532	5	1,532
10	1,432	9	1,439	4	1,431	4	1,435
6	2,260	7	1,269	3	1,261	2	1,276

Таблица 7

(скв. 16 643), Å

5		6		7		8	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	7	13,6	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
100	9,96	100	9,92	100	10,08	100	9,85
8	8,36	-	-	10	8,52	-	-
16	7,05	12	7,07	10	7,13	15	7,05
-	-	-	-	-	-	-	-
2	4,92	3	4,99	5	4,98	5	4,95
-	-	-	-	-	-	-	-
11	4,12	12	4,14	23	4,14	30	4,16
13	3,55	12	3,55	10	3,55	12	3,54
84	3,33	63	3,33	90	3,33	85	3,34
-	-	-	-	8,00	3,13	-	-
-	-	-	-	5	2,60	-	-
12	2,491	11	2,498	1	2,490	12	2,431
14	2,003	16	2,004	21	2,004	20	2,003
5	1,658	8	1,671	9	1,666	6	1,658
2	1,524	4	1,532	5	1,533	2	1,532
6	1,428	4	1,428	8	1,431	2	1,426
3	1,256	3	1,253	5	1,252	3	1,252

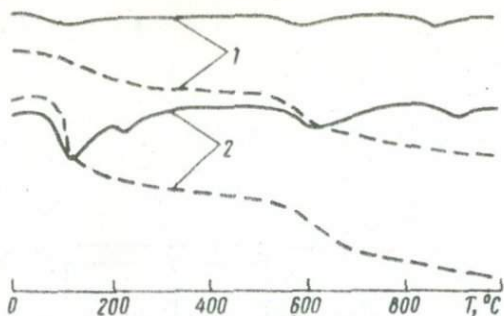


Рис. 18. Термограммы гидробиотитов (скв. 16 648/):
 1 - гидробиотит с 5-10% вермикулитовых прослоев из внешней части; 2 - гидробиотит с 30% вермикулитовых прослоев из осевой части зоны. Пунктирными линиями обозначены соответствующие кри- вые потери веса при нагревании.

титоподобную структуру. Отмеченные различия в степени гидратации слюд в осевой и периферических частях отчетливо отражаются на термограммах (рис.18/).

На кривой дегидратации гидробиотита (1) слабый эндотермический эффект при 110°C отвечает удалению несвязанной межслоевой воды, а в области 630°C - дальнейшему разрушению немногочисленных вермикулитовых слоев в структуре. Это подтверждается кривой потери веса, на которой каждый из названных эндоэффектов сопровождается ступенчатым уменьшением веса образца. Эндотермические эффекты при 860 и 885°C вызваны, видимо, окончательным разрушением гидроксила.

На кривой обезвоживания (2) видны сильные эндоэффекты при 140 и 210°C. Первый из них сопровождается фазовым переходом /14,30 Å — 13,7 Å/, второй - образованием однослойной гидратной оболочки, т.е. фазовым превращением типа 13,7 Å — 11,8 Å. Соотношение интенсивностей и пределы устойчивости новообразованных фаз оказываются сложными и не вполне соответствуют данным для магниезальных вермикулитов /Бобров и др., 1965; Barshad, 1950/.

Забегая вперед, отметим, что в изученных слюдах внутренние перестройки, связанные с гидролизом, сопровождаются химическими изменениями. Это видно из табл.8, в которой приведены химические анализы максимально вермикулитизированного биотита (обр.1) и сильно окисленной, но слабо гидратизированной железисто-магнезиальной слюды (обр.2). Образцам 2 и 1 соответствуют кривые дегидратации 1 и 2 на рис.18. Таким образом, в период, который предшествовал активной гидратации, в исходных биотитах произошло

Химические составы окисленного биотита и гидробиотита
(скв.16 643), %

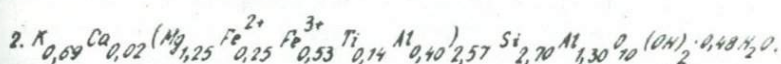
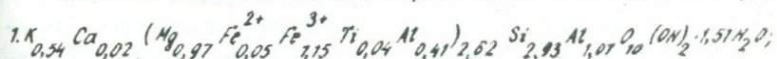
Номер образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO
1	38,43	0,72	16,40	19,96	0,72	7,67
2	37,08	2,55	20,29	9,91	4,02	11,76

Номер образца	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	П.п.	H ₂ O ⁻	Сумма
1	0,21	0,20	5,62	8,57	1,20	99,70
2	0,21	0,20	7,50	6,00	0,24	99,70

Примечание: 1 - гл. 38,4 - 39,4 м; 2 - гл. 72,0 - 76,8 м. (Аналитик Б.В.Мирская).

окисление преобладающей части закисного железа ($f_0 = 67,9$).
При формировании гидробиотита с 1,51 H₂O эта реакция приблизилась к завершению ($f_0 = 95,8$).

Кристаллохимические формулы (кислородный метод расчета):



Известно, что сумма атомных коэффициентов в шестерной координации для идеальных триоктаэдрических слюд составляет 9,0. Отрицательное отклонение от этой величины связано с наличием вакансий в октаэдрических положениях. Биотиты, в которых отмечается такая особенность, относятся к промежуточным между триоктаэдрическими и октаэдрическими слюдами. Переход $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ повышает степень "диооктаэдричности" новообразованных гидрослюд, что связывается с особенностями их смешаннослойных структур. После перехода $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ $2y^{3+} = 1,86$ и $2Si^{4+} = 5,40$ (обр.2). Степень приближения к мусковитоподобной структуре еще больше усиливается в более вермикулитизированной слюде (обр.1) - $2y^{3+} = 3,12$ и $2Si^{4+} = 5,86$.

Согласно изложенному, окисление железа в биотите влияет на перегруппировку элементов в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях. Реакция $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$ в исходном биотите (обр.2) возможна при $Eh = E_0 + 0,059 \lg [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] \sim 0,80$. Дальнейшее окисление связано с нереально высокими значениями окислительного потенциала (при фиксированных pH). Исследования показали, что окислительная реакция для железа осуществляется при более низких Eh (по мере понижения в среде концентрации водородных ионов).

Составы гидрослюд указанных групп приведены в табл.9 в виде атомных коэффициентов кристаллохимических формул, где M - концентрация межслоевого магния.

Два генетических ряда исходных биотитов в одинаковой обстановке выветривания образуют различные продукты: 1/ вермикулит с высоким коэффициентом вспучивания, насыпной объемный вес (в зависимости от степени замещения глинистыми минералами) - 180 - 260 кг/м³; 2/ гидробиотит с 30 - 50% вермикулитовых прослоек, более устойчив в условиях монтмориллонитизации (каолинитизации), насыпной объемный вес 240 - 450 кг/м³.

Гидрослюды из эпицентров вермикулитизации иногда замещаются каолинитом. Эти новообразования в скважине прослеживаются на 30 - 80 см. Полоса перехода между ржаво-желтыми слюдовидными участками и коричневыми гидробиотитовыми скоплениями не превышает 1 - 2 см. Какой-либо постепенности в замещении гидробиотита глинистым минералом не наблюдается. Рентгенограммы образцов, отобранных в зоне каолинитизации и в агрегате наименее измененного гидробиотита на расстоянии 5 см друг от друга, представлены на рис.19. На рентгенограммах отчетливо проявилась особенность каолинитизации гидрослюд, связанная с различной устойчивостью неоднородных фаз в смешаннослойном гидробиотите. В первоначальной слюде (рис.19, 1) переслаиваются вермикулит (d/n 14,31 Å), гидробиотит (нестрогий период с $d/n \sim 24$ Å) и биотит (d/n 10,19 Å). Образование каолинита сопровождается поглощением вермикулитовых прослоек; отражения которых полностью исчезают (рис.19, 2). Становится очевидным, что подобно монтмориллониту каолинит образуется за счет вермикулитовых прослоек, в то время как биотитовые прослои сохраняются в виде метастабильных реликтов.

Известно, что каолинит наиболее активно развивается в среде с низкими значениями pH (Милло, 1968; Гаррелс и Крайст, 1968; Педро, 1971). Выше отмечалось, что гидролиз и окисление биотитов в этом районе Побужья сопровождается возрастанием pH

Т а б л и ц а 9

Кристаллохимические формулы волнянских гидрослюд

Коэффициент	1	2	3	4
K	—	—	0,08	0,08
Na	0,02	0,02	0,02	—
Ca	0,14	0,05	0,23	0,15
Mg	2,18	2,58	1,43	1,19
Fe ²⁺	0,17	0,15	0,02	0,06
Fe ³⁺	0,45	0,23	0,73	0,72
Ti	—	0,01	0,03	0,01
Al _{VI}	0,14	0,04	0,23	0,65
Si	2,66	2,54	2,90	3,05
Al _{IV}	1,34	1,46	1,10	0,95
pH	2	2	2	2
pH _{2O}	3,99	4,95	3,84	2,63
M	0,29	0,33	0,32	0,07

П р и м е ч а н и е: 1 — частично монтмориллонитизированный вермикулит (рис.50, кривая 2); 2 — неизменный вермикулит (рис.50, кривая 1); 3 — полностью монтмориллонитизированный гидробитит (рис.50, кривая 4); 4 — гидробитит из выветрелой оторочки пегматитовой жилы.

среды. Таким образом, условия минералообразования закономерно и резко изменяются. Отсутствие переходных зон между каолинитизированными и неизменными гидробититами также подчеркивает вторичный характер каолинитизации гидрослюд.

Следует отметить, что проникновение аэрированных вод по трещинам сопровождается частичной утратой их окислительной способности. По мере изменения среды pH растворов возрастает в связи с гидратацией силикатов, в частности слюд (Милло, 1968; Гаррелс и Крайст, 1968). На построенном по данным бурения профиле (рис.20) видно, что указанное явление характеризуется значительными масштабами. В направлении просачивания растворов сильная гидратация слюд прослеживается на 130 — 180 м и ограничивается при боковой фильтрации (15 — 20 м).

Окислительный "пароксизм" на заключительной стадии выветривания вермикулитовмещающих пород объясняется проникновением новой порции поверхностных вод и носит, очевидно, сезонный характер. В этой среде с низкими значениями pH бититоподобные смешаннослойные образования каолинитизируются. Этот процесс на-

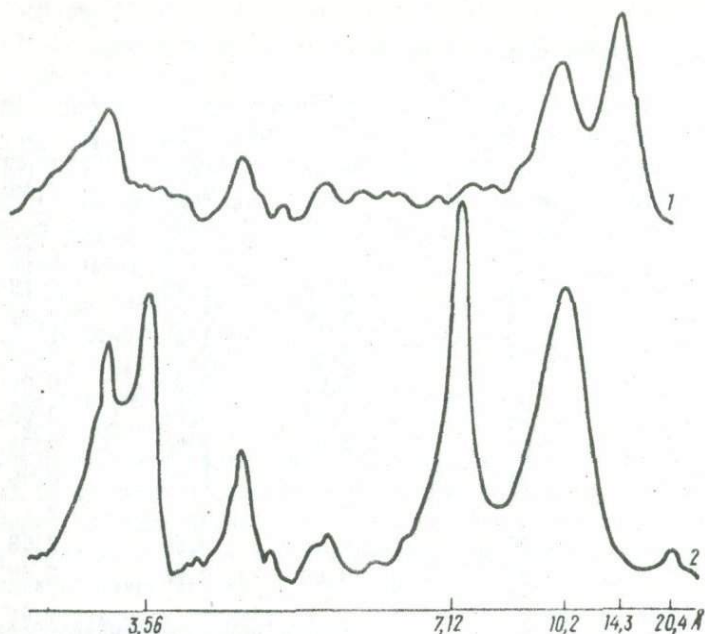


Рис. 19. Рентгенограммы гидробиотитов и каолинитизированных гидрослюд (скв. 16 643):
1 - наименее "измененный" гидробиотит; 2 - гидробиотит, интенсивно замещенный каолинитом.

более активно протекает в осевой части зоны циркуляции растворов. Отмеченное явление наблюдается и за пределами Побужья. Резкие колебания степени гидролиза биотитов в слюдах Приазовья и Приднепровья связаны с тождественными процессами в самих породах, проявленными, однако, не столь отчетливо. Так, например, в верхней кромке гидрослюдистой коры выветривания Каменноугольного месторождения сосредоточены продукты площадного и линейного выветривания. Расстояния между эпицентрами максимального гидролиза слюд в керне обычно невелики и зависят от густоты приповерхностной сети трещин.

ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ВЕРМИКУЛИТИЗАЦИИ БИОТИТОВ УКРАИНСКОГО ШИТА

Работы последних лет, выполненные преимущественно в Советском Союзе, показали, что гипотеза гидротермального происхождения вермикулита и родственных ему гидрослюдов существенно противоречит накопленному фактическому материалу. Генезис вермикулита, по этим данным, несомненно связан с гипергенными процессами. Иссле-

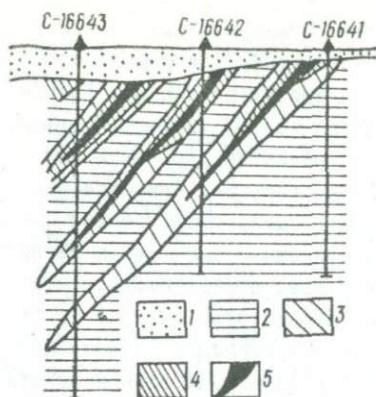


Рис. 20. Профиль вермикулитизированных гранат-биотитовых сланцев и мезократовых гнейсов:

1 - третично-четвертичные отложения; 2 - зона слабо гидратированного биотита; 3 - зона умеренной гидратации; 4 - гидробиотиты с 30 - 50% вермикулитовых прослоев; 5 - зона каолинизации.

дование химических изменений в биотитах при формировании гидро-биотит-вермикулитовых месторождений Кольского полуострова, Урала и Сибири выполнено В.П.Петровым и П.П.Токмаковым (1963) и П.П.Токмаковым (1965). Они отмечают, что в исходных биотитах не происходит глубоких перестроек в структурных слоях. Гидратация слюд заключается в выносе калия, формировании специфической межслоевой области в минерале и сопровождается окислением закисного железа. Авторы подчеркивают особое значение последнего из перечисленных явлений, влияющего на физико-механические свойства вспучивающихся гидрослюд. Эти положения распространяются и на процессы химических превращений некоторых слюд Украинского щита. Наиболее полное соответствие между составами исходных слюд и продуктов их вермикулитизации подмечено при изучении гидролиза биотитов флогопит-аннитового ряда. Взаимоотношения составов исходных биотитов и гидробиотитов становятся сложными, когда в процессе участвуют слюды, обогащенные истонит-сидерофиллитовым компонентом и окисным железом. К числу затруднений, возникающих при сравнении составов слюд предшествующих и последующих ступеней гидратации, относятся: 1/ процессы окисления железа; 2/ перераспределение магния между алюмосиликатными слоями и межслоевой областью; 3/ частичный и полный вынос некоторых катионов, заключенных в октаэдрических и тетраэдрических слоях.

Продукты гидратации характеризуются биотитоподобным строением структурных слоев (Дьяконов, 1964; Бобров и др., 1966; Яковлев, 1971). Это отражено в написании кристаллохимических формул, рассматриваемых слюд. Общее изменение составов биотитов принято показывать в виде диаграммы флогопит - аннит - истонит - сидерофиллит. Если не учитывать относительную концентрацию меж-

слоевых катионов и включить в состав октаэдрических катионов Fe^{3+} , то видоизмененная четырехкомпонентная диаграмма позволит сопоставить составы свежих и гидратированных слюд. Компонентные составы минеральных пар биотит (слабо гидратированная слюда) - гидробиотит (вермикулит) из различных продуктивных пород Украинского щита представлены на рис. 21. Значительная часть биотитов из гипербазитов (поле I) относится к серии флогопит - аннит. Колебания их составов связаны с замещением магния железом. Отношение Si/Al_V , между тем, остается почти неизменным. Эта особенность изоморфизма существенно зависит от состава исходных гипербазитов и позволяет проследить влияние железистости на процессы гидратации, так как исключено влияние третьего компонента.

Биотиты из вермикулитоносных пегматитов Западного Приазовья (поле II, рис. 21) характеризуются отчетливым изоморфизмом по схеме $Al_2 \rightarrow (Mg, Fe) + Si$, что, по данным А.А.Маракушева, И.А.Тарарина, Б.Л.Залищака (1966), связано с режимом щелочности при кристаллизации слюд. Повышение щелочности приводит к смещению составов биотита в флогопит-аннитовую область.

Биотиты из основных сланцев (Западное Приазовье), равновесно ассоциирующие с гиперстеном, клинопироксеном и (или) амфиболом, ложатся в поле III (рис. 21). В этих слюдах также происходит изоморфное замещение $Al_2 \rightarrow (Mg, Fe) + Si$, однако, в отличие от указанных выше разностей, оно протекает в железисто-глиноземистых биотитах. Влияние этого замещения на устойчивость биотита сложное: с одной стороны - уменьшение содержания истонит-сидерофиллитового компонента связано с окварцеванием основных сланцев, и с другой - возрастающая глиноземистость слюды соответствует "степени десилицированности бескварцевых пород" (Маракушев, 1966).

Железисто-магнезиальные слюды из гранат-биотитовых гнейсов (поле IV, рис. 21) характеризуются комбинированным изоморфизмом, где сочетаются изовалентная замена $Mg \rightarrow Fe$ и замещение $Al_2 \rightarrow (Mg, Fe) + Si$.

В умеренно- и высокоглиноземистых гнейсах Приазовья, по нашим и литературным данным (Есипчук, 1969), намечается сопряженное изменение железистости в сосуществующих гранате и биотите.

Если эта зависимость регулируется температурой метаморфизма, а распределение Mg и Fe^{2+} в гранате и биотите близко к таковому в идеальных растворах (Перчук, 1970), то обогащение биотитов истонит-сидерофиллитовым компонентом связано с их более низкотемпературным происхождением.

Составы сравниваемых пар биотит (слабо вермикулитизирован-

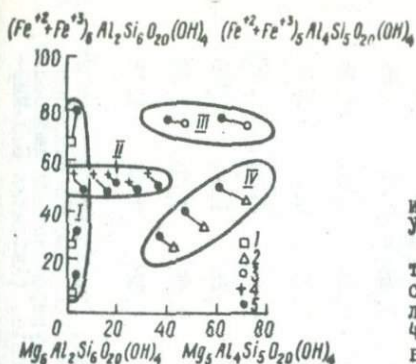


Рис. 21. Состав биотитов и гидробиотитов (вермикулитов) Ущ.

Биотиты: 1 - из серпентинитов, 2 - из гранат-биотитовых сланцев, 3 - из основных кристаллических сланцев и амфиболитов, 4 - из пегматитов; 5 - продукты вермикулитизации названных слюд.

ный гидробиотит) - гидробиотит (вермикулит) представлены в табл.10 в виде кристаллохимических формул. Каждая минеральная пара отмечена одним порядковым номером; предшествующее химическое состояние слюды обозначено индексом "а", конечное (или более позднее) - индексом "б". При выветривании часть биотитов обогащается алюминием и несколько десилифицируется. В связи с нарушением общей закономерности в изменении составов пар биотит - гидробиотит целесообразно рассмотреть особенности поведения отдельных катионов в процессе выветривания слюд.

Л и т и й занимает своеобразное (нестрого фиксированное) положение в структуре биотита. Изменение его концентрации при гидролизе триоктаэдрических железисто-магнезиальных слюд может регистрировать необратимые изменения в октаэдрическом слое. Химическими и пламенно-фотометрическими анализами биотитов в негидратизированных их разностях установлены небольшие, но постоянные содержания лития. Концентрация последнего постепенно уменьшается по мере вермикулитизации биотитов пропорционально уменьшению содержания калия. Взаимосвязанное изменение содержаний обоих элементов показано на рис.22. Сопряженные содержания Li_2O и K_2O в свежем биотите, а также в его умеренно и сильно гидратированных разностях (рис.22) соответствуют линиям 1,2,3 (рис.23)

О влиянии окисления железа на химию и структуру гидрослюд. Известно, что реакция гидролиза биотитов сопровождается частичным и полным окислением закисного железа. Последнее существенно влияет на кинетику гидратации и физические свойства новообразований (Яковлев, 1971; Милло, 1968; Barshad, 1968). Октаэдрические слои исходных биотитов заметно перестраиваются. Различный характер ионного обмена влияет на распределение зарядов между слоями вновь образованных гидрослюд и исходных биотитов.

Т а б л и ц а 10

Кристаллохимические формулы биотитов и гидробиотитов УШ.

Коэффициент	1		2		3		4		5		6	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
<i>K</i>	0,80	0,33	0,69	0,58	0,99	0,56	0,85	0,57	0,94	0,23	0,84	0,73
<i>Na</i>	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,07	0,05	0,03	0,03	-	0,09
<i>Ca</i>	0,06	0,15	0,02	0,07	0,03	0,07	0,07	0,15	0,05	0,01	0,01	0,06
<i>Mg</i>	0,94	0,98	1,53	0,88	1,30	1,10	1,51	1,38	1,39	1,18	2,39	1,79
<i>Fe²⁺</i>	0,95	0,19	0,25	0,06	1,05	0,08	1,22	0,22	1,08	0,77	0,35	0,18
<i>Fe³⁺</i>	0,38	0,96	0,53	1,15	0,03	0,72	0,07	0,93	0,11	0,46	0,05	0,55
<i>Ti</i>	0,27	0,25	0,14	0,04	0,27	0,20	0,20	0,17	0,25	0,26	0,04	0,08
<i>Al_{VI}</i>	0,10	-	0,40	0,41	0,34	0,38	0,07	0,06	0,08	0,05	0,20	0,17
<i>Si</i>	2,72	2,75	2,70	2,93	2,74	2,80	2,73	2,73	2,80	2,74	2,86	2,80
<i>Al_{IV}</i>	1,28	1,25	1,30	1,07	1,26	1,20	1,27	1,27	1,20	1,26	1,14	1,20
<i>OH</i>	2,00	2,00	2,00	2,00	1,68	2,00	1,82	2,00	1,74	2,00	2,00	2,00
<i>H₂O</i>	0,35	2,72	0,48	1,51	-	1,20	-	1,08	-	0,30	0,69	1,16

П р и м е ч а н и е : 1 - мезократовый биотитовый гнейс, р.Темрюк, с.Старченково, Приазовье; 2 - гранат-биотитовый сланец, с.Молдовка, Побужье; 3 - мезократовый гранат-биотитовый гнейс, Каменные Могилы, Приазовье; 4 - биотитсодержащий гиперстеновый кристаллосланец, там же; 5 - биотит-двупироксеновый амфиболит, там же; 6 - гранат-биотит-ставролитовый гнейс, месторождение Андреевское, Приазовье. (Аналитик Б.В.Мирская).

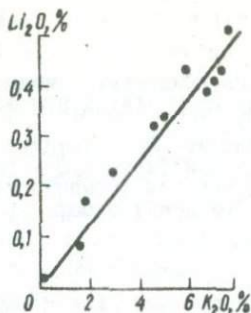
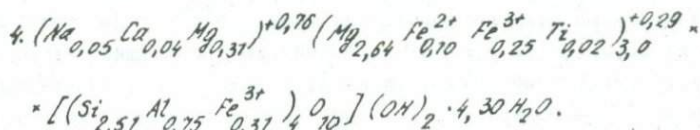
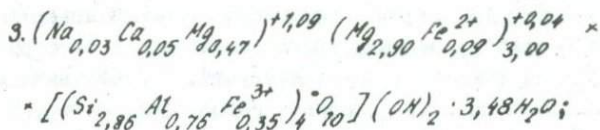
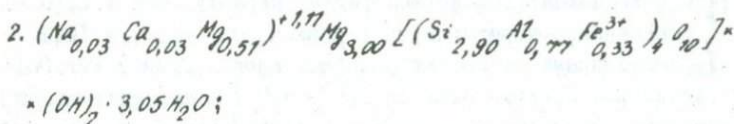
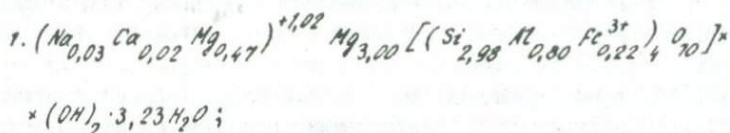


Рис. 22. Зависимость между содержаниями Li_2O и K_2O в гидробиотитах УЩ на различных ступенях гидратации.

Собственно вермикулиты, минералы с межплоскостным расстоянием $14,4 \text{ \AA}$ в корях выветривания УЩ развиты ограниченно. Вермикулиты образуются за счет магнезиальных биотитов из оследеженных пород ультраосновного состава. Так, в частности, для вермикулитов из выветрелых гипербазитов Побужья характерны базальные отражения, кратные $d/n = 14,4 \text{ \AA}$. Лишь изредка встречается правильное переслаивание вермикулитовой фазы со слоями, дающими рефлексы $23,8 - 24,0 \text{ \AA}$. Химические составы изученных вермикулитов представлены в виде кристаллохимических формул, рассчитанных кислородным методом:



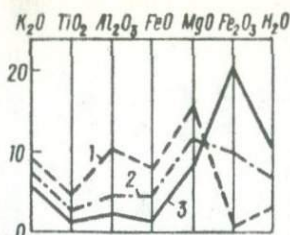


Рис. 23. Диаграмма химических изменений биотитов при вермикулитизации:

1 - биотит; 2 - частично гидратированный биотит; 3 - гидробиотит (учитывался алюминий только в октаэдрическом слое).

Как видно, в наиболее магниезиальных образцах (1 и 2) все октаэдрические положения заняты Mg^{2+} и положительный заряд комплексного межслоевого катиона компенсируется при замещении Si^{4+} на Al^{3+} . Усложнения возникают с появлением в октаэдрических слоях трехвалентных элементов. Электронейтральность этих элементов достигается компенсацией заряда группы X суммарным зарядом октаэдрического (Y) и алюмокремнекислородного слоев. Однако во всех случаях сумма октаэдрических катионов остается близкой к 3,0. Такие соотношения между ионными группами X, Y и Z свойственны практически всем вермикулитам (Дир, Хауи, Зусман, 1965; Петров, Токмаков, 1963). Вермикулит, как минеральный вид с $d_{001} = 14,4 \text{ \AA}$, ограничен областью магниезиальных составов с незначительным изоморфизмом (Mg , Fe^{2+} , Fe^{3+}). Исключением является описанный А.П.Никитиной (1956) вермикулит, у которого концентрация Fe_2O_3 составляла 19,22% и NiO - 8,60%.

Преобладающее большинство вспучивающихся гидрослюд относится к гидробиотитам. На дифрактограммах проявляются базальные рефлексы, отвечающие обычно нестрогому периоду $d/r = 22,6 - 23,8 \text{ \AA}$ и правильно чередующиеся с рефлексами $d_{001} = 10,2 - 10,8 \text{ \AA}$, отраженными от биотитоподобных слоев. Близ пиков 001 обыкновенно фиксируется рефлекс $8,4 - 8,9 \text{ \AA}$ с незначительной интенсивностью. В работе Ю.С.Дьяконова (1964) показано, что биотиты при выветривании "замещаются на смешаннослойные минералы типа вермикулит - биотит; никаких других модификаций со структурой гидробиотитов, очевидно, не существует". С этой точки зрения изученные гидробиотиты представляют собой образования, в структуре которых содержится около 50% вермикулитовых прослоев с последовательностью переслаивания, близкой к 1 : 2. Часть образцов (табл. 11, 12) состоит из правильно чередующихся фаз с базальными рефлексами $d_{001} = 24 \text{ \AA}$. В высоко- и среднежелезистых биотитах на ранних стадиях гидролиза наблюдается окисление закисного железа. Концентрация Al_{VI} при этом изменяется незначительно, и октаэдрические слои обогащаются трехвалентными ка-

тионами в результате реакции $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Развитие процесса сопровождается, как было показано ранее, уменьшением содержания лития и титана до полного их исчезновения.

По мере активизации окисления сумма октаэдрических катионов (Z_{VI}) постепенно уменьшается. Значения Z_{VI} при вермикулитизации железистых триоктаэдрических слюд уменьшаются с возрастанием трехвалентных катионов (главным образом окисного железа), что показано на рис. 24.

С возрастанием R_{VI}^{3+} вакантных октаэдрических положений становится все больше и минерал приближается к диоктаэдрическому образованию. Компенсация зарядов в слоях X, Y и Z гибридная. Некоторые катионы компенсируются при изменении соотношения $Si : Al$ в тетраэдрических слоях, а большая часть Fe_{VI}^{3+} нейтрализуется новообразованными вакансиями в октаэдрическом слое.

Экспериментальная вермикулитизация окисленного биотита показала, что при переходе $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ часть калия в результате увеличения силы связи при дальнейшем гидролизе не принимает участия в межслоевом катионном обмене (Уокер, 1955). Причиной этого явления может служить различная ориентация диполя OH относительно (001) (Basset, 1960). В структуре триоктаэдрического флогопита диполь OH размещен нормально к плоскости (001) и катион калия максимально приближен к протонному концу гидроксила, что ослабляет связь калия со слоями слюды. Наклонная ориентировка гидроксил-ионов в диоктаэдрических слюдах обеспечивает расположение K^+ близ O^{2-} на заметном удалении от протона и более прочный тип связи калия с октаэдрическим и тетраэдрическим слоями. Это положение, вслед за Бассетом (1960), авторы рассматривают как причину легкой перестройки триоктаэдрических слюд при выветривании и сравнительно слабой кинетики гидролиза в мусковитах.

Согласно изложенному, в процессе вермикулитизации железосодержащих биотитов важную роль играет замещение $3(Mg, Fe^{2+}) \rightarrow 2Fe^{3+}$. При изучении ИК-спектров гидробиотитов Каменномогильского и Родионовского месторождений в Приазовье наблюдается четкое поглощение в области $3660 - 3520 \text{ см}^{-1}$, а также при частотах $3650 - 3660$ и $3520 - 3550 \text{ см}^{-1}$. Последнее, по данным Г.И. Туркевич (1966), связано с гидроксил-ионами, размещенными над двумя катионами типа R_{VI}^{3+} и октаэдрической вакансией.

Область поглощения $3650 - 3660 \text{ см}^{-1}$ может соответствовать колебаниям гидроксил-ионов над полностью заселенными октаэдрическими позициями по аналогии с чистым флогопитом.

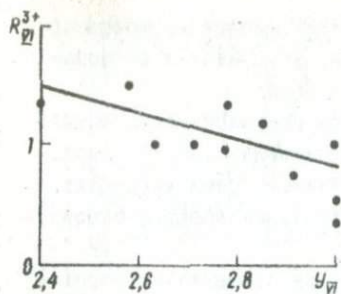


Рис. 24. Зависимость между $R_{Fe^{3+}}^{3+}$ и (y_{Fe}) в гидробиотитах Ущ.

Весьма вероятно, что изученные смешаннослойные гидробиотиты состоят из триоктаэдрических вермикулитовых слоев, чередующихся с диоктаэдрическими мусковитоподобными прослоями, в которых место октаэдрического алюминия занято ионами трехвалентного железа: $KFe_2^{3+}[(Si, Al)_4O_{10}] \cdot (OH)_2$. Прослой с мусковитоподобной структурой в этом случае являются концентраторами калия, прочно связанного в минерале с наклонно расположенными гидрокси-ионами. Становится очевидным, что количество этих прослоев будет возрастать при вермикулитизации более железистых биотитов. Отметим, что слюды с близким составом были синтезированы Д.Р. Уонс, Х.П. Югстером (1966). На рис. 25 показана взаимосвязь окисления железа и гидратации некоторых биотитов Ущ. Оказывается, что в биотитах флогопит-аннитовой серии (1, рис. 25) присоединение воды осуществляется одновременно с окислением. В биотитах из гранат-биотитовых гнейсов (сланцев) значительная часть железа окисляется на ранних стадиях гидратации (2, рис. 25). Дальнейшее присоединение воды минералом, как это следует из вы-
 полаживания линий, сопровождается незначительным и постепенным окислением железа. В железистых и богатых глиноземом биотитах из основных сланцев (Каменные Могилы, Западное Приазовье и др.) гидратация начинается лишь тогда, когда окислительные реакции близки к завершению (3, рис. 25). Если отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в исходных биотитах отражает распространенную закономерность, то окисление, по-видимому, оказывает влияние на кинетику вермикулитизации.

Возрастание значения $f' = Fe^{3+}/Fe^{2+}$ затрудняет реакцию окисления, и для ее завершения требуется увеличение окислительного потенциала. Тогда $Eh = E_0 + 0,59 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ при $f' = 1$ составит 0,771 в, а понижение f' до 0,15 снизит Eh до 0,667 в. Получается, что реакция окисления должна в первую очередь коснуться тех железисто-магнезиальных слюд, в которых значение f' особенно низкое. Содержание Fe_2O_3 в биотитах Ущ обычно составляет 2-5%. Отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} умень-

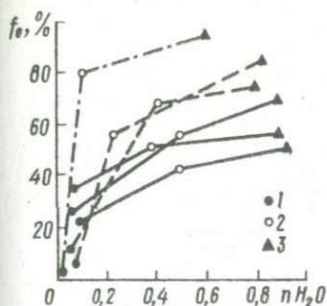


Рис. 25. Зависимость между степенями окисления железа и гидратации:
 1 - исходные биотиты; 2 - гидробиотиты начальной стадии гидратации; 3 - гидробиотиты средней стадии гидратации.

шается одновременно с возрастанием железистости этих слюд, и реакция окисления, согласно рассчитанным значениям Eh , протекает все более энергично.

К р е м н и й и а л ю м и н и й замещают друг друга в алюмосиликатных тетраэдрических слоях слюд. На графике (рис. 26), построенном по данным табл. 11, показана зависимость Si/Al в исходных (менее гидратированных) и существенно вермикулитизированных биотитах.

Отношение Si к Al при гидратации слюд может возрастать, оставаться неизменным и, наконец, уменьшаться. Более типичен первый вариант, происходящий при самом глубоком гидролизе. Возрастание значения Si/Al , если перестройку октаэдрических слоев не принимать во внимание, должно сопровождаться уменьшением количества ионов-компенсаторов в межслоевых промежутках. В действительности, как было показано при рассмотрении влияния окислительной реакции, изменение отношения кремния к алюминию в тетраэдрических слоях уже на самых ранних этапах гипергенного изменения биотитов (в период перехода $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) в заметной степени компенсируется возникновением октаэдрических вакансий.

Повышение кремнекислотности минерала при вермикулитообразовании тесно связано с концентрацией кремнезема в просачивающихся растворах в результате выноса его из выветриваемых пород.

На растворимость SiO_2 в воде влияет наличие других компонентов. Незначительное количество ионов Al^{3+} в растворе значительно сокращает концентрацию SiO_2 . Таким образом, разброс точек на графике (рис. 26) может быть связан не только с исходным составом слюд, но и с геохимической обстановкой гидролиза.

Изменение концентраций алюминия в минеральной паре биотит (слабо вермикулитизированный гидробиотит) - гидробиотит (вермикулит) показано на рис. 27. В большей части проанализированных

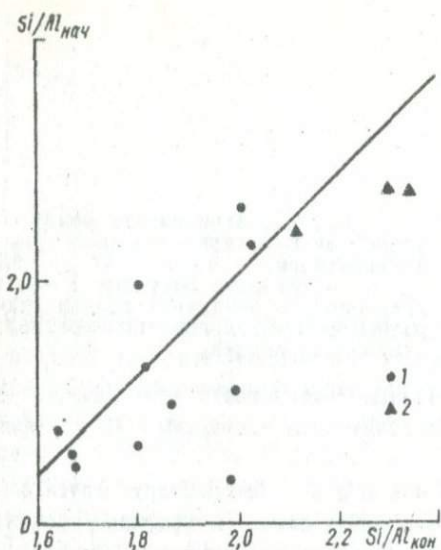


Рис. 26. Отношения Si/Al в исходных (1) и вермикулитизированных (2) слюдах УШ.

пар не обнаружено существенных изменений в содержании глинозема. Вариационная линия (2, рис.27) располагается близ линии равных содержаний (1, рис.27), что с известным приближением свидетельствует о небольших изменениях в содержании алюминия при гидратации биотитов. В значительно больших пределах изменяется отношение Si/Al , т.е. перегруппировка алюминия из тетраэдрических в октаэдрические положения осуществляется легче, чем вынос его из минерала. Установлено лишь небольшое количество случаев, когда содержание алюминия в гидратированной слюде увеличивается, а концентрация кремнезема уменьшается. Несомненный вынос глинозема при вермикулитизации наблюдается также весьма редко.

Довольно типичен пример выветривания биотитовой оторочки в зальбанде пегматитовой жилы в карьере близ с.Елисеевки Запорожской области. Зальбанд круто наклонен по отношению к площадной коре выветривания. Химические составы свежего биотита, слабо гидратированного, но существенно окисленного и сильно вермикулитизированного, представлены в табл. 11. На ранних этапах вермикулитизации содержание $(Al^{IV} + Al^{VI})$ не изменяется. Внутренние перестройки слюды заключаются в замещении Al^{IV} на Si^{4+} и перемещении катионов Al^{3+} в октаэдрические слои. Количество окисного железа в последних возрастает на 4%. При дальнейшем окислении и гидратации отношение Si/Al в алюмокремнекислородных тетраэдрах стабилизируется. Если на первых двух стадиях гидролиза сумма октаэдрических катионов (\sum_{VI}) существенно не изменилась, то на заключительном этапе процесса наблюдается резкое сокращение \sum_{VI} и преобладание в октаэдрических слоях трехвалентных катионов за счет удаления двухвалентных. Компенсация зарядов осуществляется при возникновении октаэдрических вакансий.

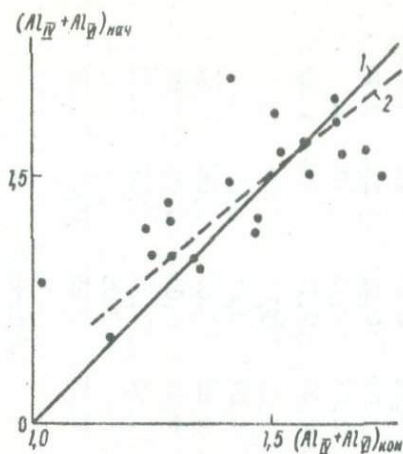


Рис. 27. Изменение содержания алюминия ($Al_{IV} + Al_{VI}$) в процессе формирования гидробиотитов и вермикулитов:

1 - линия равных содержаний; 2 - вариационная линия.

Магний - важная составная часть сложного межслоевого катиона в вермикулитовых прослоях гидратированных биотитов. С возрастанием интенсивности гидролиза в межслоевой области железисто-магнезиальных слюд локализуется все большее его количество. Принято считать, что содержание магния в процессе вермикулитизации биотитов постепенно возрастает за счет накопления в межпакетном пространстве (Афанасьев, 1963; Токмаков, 1965). Отмеченная в литературе закономерность лишь частично распространяется на гидробиотиты Украинского щита. Изменения концентраций Mg^{2+} при гидролизе железисто-магнезиальных слюд представлены на корреляционном графике (рис. 28). Легко заметить, что процесс вермикулитизации биотитов из гнейсов (поле 1) сопровождается заметным выносом магния из октаэдрических слоев. В действительности же различие в концентрациях магния оказывается более значительным, так как в приведенных данных (табл. 11; рис. 28) объединяется магний межпакетных пространств и октаэдрических слоев. Вермикулитизация биотита осуществляется при взаимодействии его с просачивающимися растворами. Источником их минерализации являются вмещающие породы в зоне химического выветривания (Милло, 1968). Согласно экспериментам (Siffert, 1962), растворимость магния остается на постоянном уровне в растворе кремнезема при $pH = 1,0 - 8,4$. Дальнейшее возрастание значений pH (более 9,2) сопровождается резким уменьшением растворимости магния и кремнезема. Таким образом, насыщенность растворов магнием и активность этого катиона оказываются в зависимости от исходного содержания магния в породе. Содержание магния в свежих гнейсах составило

Таблица II

Кристаллохимические формулы исходных биотитов (а) и продуктов их вермикулитизации (б)

АТОМНЫЙ КОЭФФИ- ЦИЕНТ	Каменные Могилы											
	Обр. КМ - 67		Обр. КМ - 84		Обр. КМ - 93		Обр. КМ - 42		Обр. КМ - 49		Обр. КМ - 149	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Si	2,74	2,93	2,65	2,99	2,62	2,95	2,74	2,76	2,73	2,75	2,78	2,76
Al _v	1,26	1,07	1,45	1,01	1,38	1,05	1,26	1,24	1,27	1,25	1,22	1,24
Mg	1,30	1,13	1,51	1,71	1,26	1,26	1,18	1,48	1,51	1,37	1,37	1,37
Fe ²⁺	1,05	0,08	0,62	0,61	0,94	0,12	0,77	0,67	1,22	0,22	0,99	0,004
Fe ³⁺	0,03	0,75	0,33	0,07	0,03	0,78	0,46	0,49	0,07	0,93	0,21	0,92
Ca	0,03	0,07	0,16	0,08	0,02	0,05	0,06	0,06	0,07	0,15	0,02	0,15
Ti	0,27	0,21	0,10	0,10	0,30	0,22	0,26	0,07	0,20	0,16	0,27	0,19
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	-	-
Al _{vii}	0,31	0,50	-	0,28	0,10	0,36	0,05	0,11	0,07	0,04	0,08	-
K	0,99	0,58	0,55	0,52	0,64	0,71	0,73	0,70	0,85	0,57	0,85	0,64
Na	0,02	0,03	0,04	0,05	0,03	0,09	0,03	0,04	0,07	0,05	0,02	0,02
OH	1,43	2,00	2,00	2,00	1,79	2,00	2,00	2,00	1,65	2,00	2,00	2,00
nH ₂ O	-	1,26	0,61	1,01	-	1,42	0,30	0,31	-	1,06	0,78	2,34
Fe ³⁺ /4	0,01	0,28	0,13	0,024	0,01	0,28	0,16	0,17	0,02	0,35	0,07	0,37

Продолжение табл. II

АТОМНЫЙ КОЭФФИ- ЦИЕНТ	с. Андреевка									
	Обр. А - 10		Обр. А - 11		Обр. А - 12		Обр. А - 193а		Обр. 193б	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Si	2,70	2,72	2,72	2,69	2,69	2,75	2,87	2,73	2,90	2,87
Al _v	1,30	1,28	1,28	1,31	1,31	1,25	1,13	1,27	1,10	1,13
Mg	1,60	1,44	1,52	1,48	1,17	1,83	2,30	2,42	2,34	2,34
Fe ²⁺	0,55	0,35	0,86	0,48	0,77	0,20	0,55	0,22	0,29	0,05
Fe ³⁺	0,57	0,54	0,05	0,44	0,32	0,53	0,05	0,20	0,07	0,35
Ca	0,06	0,10	0,04	0,08	0,03	0,09	0,03	0,05	0,01	0,01
Ti	0,07	0,07	0,09	-	0,28	0,05	0,06	-	0,03	0,02
Mn	-	0,005	-	-	-	0,01	-	-	-	-
Al _{vii}	0,24	0,37	0,38	0,32	0,32	0,25	0,19	0,16	0,26	0,20
K	0,05	0,06	0,73	0,57	0,70	0,30	0,79	-	0,65	0,59
Na	0,10	0,04	0,05	0,05	0,08	0,02	0,09	0,02	0,03	0,06
OH	1,97	1,93	2,00	2,00	2,00	2,00	1,68	2,00	2,00	2,00
nH ₂ O	0,93	2,00	0,51	0,80	0,46	1,70	-	4,35	0,15	0,69
Fe ³⁺ /4	0,18	0,19	0,17	0,15	0,12	0,18	0,01	0,07	0,02	0,18

Продолжение табл. II

АТОМНЫЙ КОЭФФИ- ЦИЕНТ	с.Родионовка		с.Петровское		с.Темряк		Побужье			
	Обр. Р - 170		Обр. 12		Обр. 60		Обр. 11820		Обр. 1664	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Si	2,82	2,85	2,77	3,02	2,73	2,75	2,73	2,93	2,70	2,93
Al _{IV}	1,18	1,15	1,23	0,98	1,27	1,25	1,24	1,07	1,30	1,07
Mg	1,24	1,14	1,08	1,63	0,95	1,02	2,40	2,74	1,26	0,86
Fe ²⁺	0,20	0,21	0,62	0,02	0,95	0,19	0,30	0,29	0,25	0,05
Fe ³⁺	0,90	0,94	0,68	0,77	0,37	0,96	0,16	0,03	0,53	1,15
Ca	0,13	0,14	0,12	0,34	0,06	0,15	0,11	0,31	0,02	0,002
Ti	0,22	0,22	0,28	0,11	0,26	0,25	0,08	0,02	0,14	0,04
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al _{VI}	-	0,02	0,05	0,03	0,11	0,03	-	0,01	0,40	0,41
K	0,51	0,51	0,62	-	0,80	0,33	0,59	0,21	0,09	0,54
Na	-	-	0,03	0,02	0,03	-	0,13	0,05	0,015	0,003
OH	1,04	2,19	2,10	2,03	2,00	2,00	2,00	2,00	1,00	1,00
nH ₂ O	1,16	1,19	0,82	1,40	0,42	2,15	0,67	2,40	0,48	1,51
Fe ³⁺ /y	0,05	0,38	0,25	0,34	0,14	0,38	0,07	0,008	0,21	0,46

76

Продолжение табл. II

АТОМНЫЙ КОЭФФИ- ЦИЕНТ	с.Сачки		р.Черный Ташлык		с.Большая Андрусовка		с.Цебулево		Каменные Могилы		с.Елиссевка	
	обр. 123		Обр. 148		Обр. 110		Обр. 1/6		обр. 1-В*		Обр. Е-1	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Si	3,03	2,78	2,68	2,73	2,94	2,89	2,60	2,69	2,70	2,71	2,62	2,85
Al _{IV}	0,97	1,22	1,32	1,27	1,06	1,11	1,40	1,31	1,30	1,29	1,38	1,15
Mg	1,67	0,84	0,84	0,70	1,71	1,19	1,00	1,02	1,63	1,52	0,73	0,69
Fe ²⁺	0,13	0,12	1,06	0,97	0,90	0,13	1,06	0,26	0,88	0,18	1,14	0,89
Fe ³⁺	0,72	1,05	0,43	0,56	0,23	1,09	0,21	0,89	0,18	0,81	0,30	0,40
Ca	0,14	0,11	0,02	0,02	0,03	0,10	0,02	0,08	0,05	0,09	0,02	0,02
Ti	0,09	0,16	0,14	0,15	0,19	0,17	0,20	0,18	0,19	0,19	0,17	0,13
Mn	-	-	-	-	-	0,004	-	0,004	-	-	0,04	0,03
Al _{VI}	0,51	0,29	0,29	0,37	0,49	0,50	0,10	0,42	0,11	-	0,22	0,44
K	0,46	0,11	0,83	0,71	0,69	0,48	0,86	0,45	0,70	0,42	0,82	0,69
Na	0,02	0,02	0,04	0,06	0,02	-	-	-	0,05	0,03	0,02	0,07
OH	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
nH ₂ O	0,11	2,13	0,24	0,55	0,85	1,70	0,45	1,35	-	1,18	-	0,22
Fe ³⁺ /y	0,23	0,42	0,15	0,20	0,06	0,03	0,08	0,32	0,30	0,06	0,11	0,15

77

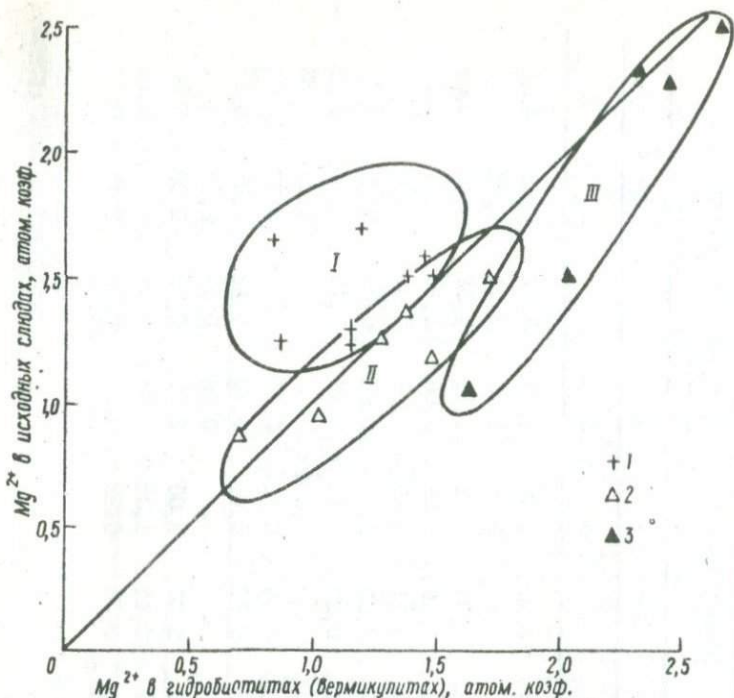


Рис. 28. Зависимость между концентрациями Mg^{2+} в исходных (слабо гидратированных) биотитах и продуктах их вермикулитизации: 1 - биотиты из гранат-биотитовых, гранат-биотит-силлиманитовых и графит-биотитовых мезократовых гнейсов; 2 - биотиты из амфиболитов и основных кристаллосланцев; 3 - биотиты из ультраосновных пород и мономинеральных бесплагиоклазовых амфиболитов.

3,88 - 7,20%; в основных кристаллосланцах и амфиболитах - 7,99 - 17,46% и, наконец, в ультраосновных породах - 15,10 - 20,40%. По-видимому, вынос или накопление магния в октаэдрических слоях биотитоподобных гидрослюд тесно связано с количеством извлеченного из породы компонента.

Концентрация Mg^{2+} в растворе существенно влияет на кинетику вермикулитизации, т.е. ускоряет межслоевой катионный обмен. Эксперименты (Милло, 1968) и изучение продуктов процессов природной гидратации (Дьяконов, 1964; Яковлев, 1972) показывают, что алюмосиликатные слои биотитов заметно изменяются, что отражает приближение к равновесию состава минерала и раствора. Возрастание концентрации Mg^{2+} в октаэдрических слоях при образовании гидрослюд возможно лишь при высоких химических потенциалах Mg^{2+} . Последние должны в заданных условиях быть тем выше, чем больше мольная доля магния в вермикулитизированной слюде. Таким образом, изменение в содержании этого элемента при гидролизе биотита в значительной мере связано с составом разложившихся пород и с геохимической обстановкой выветривания.

Глава 4

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕРМИКУЛИТОНОСНЫХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ

Химические изменения при гипергенном разрыхлении горных пород ранее рассматривались в связи с моделированием процессов формирования бокситовых, каолиновых, диккитовых и иных месторождений полезных ископаемых (Кондрачук, 1971). Преобразования горных пород при вермикулитизации относятся к малоизученным вопросам и имеют большое значение при практической оценке главных типов гидрослуд на Ущ. Химические анализы свежих и выветрелых вермикулитовых пород представлены в табл. 12.

ВЕРМИКУЛИТОВЫЕ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ГИПЕРБАЗИТОВ

Выветрелые ультраосновные породы известны в Побужской, Приазовской и Приднепровской вермикулитовых провинциях. Большое количество фактического материала накоплено при разведке никеленосных гипербазитов Среднего Побужья и асбест-вермикулитовых ультраосновных пород Приазовья.

На рис. 29 показано изменение серпентинитов Среднего Побужья (б. Сухая Деренюха) при выветривании. Химически анализировались образцы керна, не содержащие вермикулита. В верхних интервалах наблюдаются осевые части кор выветривания линейного типа с прямой зональностью; в нижних устанавливается обратное чередование продуктов гипергенеза. Осевые части зон выветривания, соответственно профилю нонтронитового типа, содержат монтмориллонит, гидрогетит, лимонит, изредка рассекаются тонкой сетью халцедоновых прожилков.

На рис. 29 отчетливо видны изменения химического состава продуктивных пород. Из пород выносятся значительные количества кремнезема и магнезия. Ж. Педро (1971) на основании специально проведенного эксперимента считает концентрацию SiO_2 и оснований в растворе определяющим фактором при возникновении того или иного типа глинистых минералов. Оказалось, что при низкой скорости промывания, т.е. слабом выносе SiO_2 из среды выветривания,

Т а б л и ц а 12

Химические составы свежих и выветрелых продуктивных пород главных вермикулитовых провинций Украины, %

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8									
	60,1- 68 м	44,5- 47 м	40,6- 44,5м	44,3м;41,2м;78,0м	30,5м;40,0м;33,0м	30,7- 32,1м	20,3- 22,8м	21- 11,3м	9,4- 1 м	1-Бм;28,5; М	36,0м						
<i>SiO₂</i>	43,13	46,06	46,73	45,95	51,11	52,26	55,99	48,60	49,91	40,14	27,50	28,05	24,68	48,91	46,42	45,17	47,91
<i>TiO₂</i>	0,36	0,24	0,18	0,99	0,87	0,46	0,46	0,79	0,69	0,36	0,27	0,15	0,29	0,65	1,65	1,12	1,49
<i>Al₂O₃</i>	5,27	6,37	4,31	22,31	19,73	4,77	8,60	27,21	19,20	7,93	4,90	6,34	5,07	13,37	11,08	8,12	9,90
<i>Fe₂O₃</i>	2,92	4,00	2,93	2,61	3,55	3,38	1,89	1,58	3,24	3,67	6,34	4,67	4,25	2,52	1,64	4,24	4,71
<i>FeO</i>	6,35	5,50	4,19	11,98	7,85	8,09	5,87	8,42	12,82	6,38	1,86	1,42	1,46	10,22	8,21	8,64	6,05
<i>MnO</i>	-	-	-	0,27	0,13	0,24	0,11	0,03	0,20	-	-	Следы	0,15	0,21	0,16	0,38	0,20
<i>MgO</i>	27,60	20,94	18,45	7,20	6,51	20,40	16,26	3,88	4,25	26,39	15,86	17,36	13,10	6,07	11,40	13,92	12,04
<i>CaO</i>	2,93	6,51	11,50	2,25	2,80	6,50	3,43	2,93	1,12	4,31	20,33	19,50	26,04	12,69	11,71	10,81	12,04
<i>Na₂O</i>	0,13	0,17	0,13	1,50	1,55	0,60	0,75	3,00	1,30	0,50	0,13	0,17	0,26	2,40	2,10	1,50	1,50
<i>K₂O</i>	0,92	0,24	0,12	1,90	1,50	1,20	3,90	0,70	1,84	-	Следы	0,27	-	0,70	2,00	1,33	1,30
<i>H₂O</i>	3,76	5,34	3,59	0,41	1,90	0,20	0,20	0,39	0,66	1,72	4,59	3,66	3,04	1,10	0,37	0,20	1,03
<i>П.п.п.</i>	10,33	9,85	11,30	2,32	2,64	2,38	1,89	0,81	4,01	9,71	22,35	21,79	24,20	1,45	2,24	1,86	2,28

П р и м е ч а н и е: 1 - Побужье, Капитановский участок, скв. II 835; 2 - Приазовье, Андреевский участок, скв. II; 3 - там же, скв. 193; 4 - там же, скв. 12; 5 - Побужье, Сухая Деревня, скв. II 834; 6 - там же, скв. II 824; 7 - Приазовье, Каменно-могильский участок; 8 - там же, скв. 84. (Аналитик Б.В.Мирская).

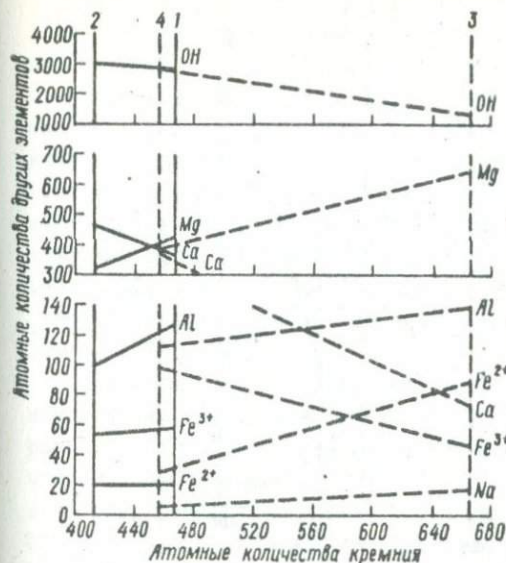


Рис. 29. Диаграмма изменения химического состава пород при вермикулитизации (Среднее Побужье). Сква. II 824: 1 - исходный тремолитовый серпентинит (гл. 21,0 - 22,8 м), 2 - выветрелый тремолитовый серпентинит (гл. 9,4 - 11,3 м); сква. II 834: 3 - исходный серпентинит (гл. 30,7 - 32,1 м), 4 - выветрелый серпентинит (гл. 20,3 - 23,0 м).

образуются минералы с двумя слоями кремнезема, между которыми удерживаются катионы оснований (монтмориллонит и родственные ему минералы).

Следует отметить, что концентрация кремнезема в растворе оказывает существенное влияние на содержание кремния в новообразованных гидробиотитах - вермикулитах, которые увеличиваются уже на ранних этапах природной гидратации. Эта закономерность отражена на рис. 26. Отношение Si/Al в гидрослюдах ультраосновных пород неизменно увеличивается (зачерненные треугольники на рис. 26). Экспериментальные данные (Siffert, 1962) показывают, что содержание Mg^{2+} в растворе до $pH \sim 10$ не зависит от физико-химических условий выветривания и связано с его концентрацией в породе. Высокая химическая активность магния в просачивающихся водах обеспечивает не только интенсивный межслоевой обмен, но и вытеснение других катионов из октаэдрических слоев новообразованных вермикулитов. Однако накопление в них кремнезема и магния возможно лишь при низких скоростях промывания, т.е. в обстановке слабого дренирования.

Выветривание, продукты которого характеризуются обратной зональностью, осуществляется и на значительных глубинах (40 - 60 м). Типичным примером являются породы из скв. II 835 (Капитановский участок, Среднее Побужье), в которых постепенный гидролиз устанавливается по степени вермикулитизации магнезиальных биотитов и частичной монтмориллонитизации конечных продуктов гидратации

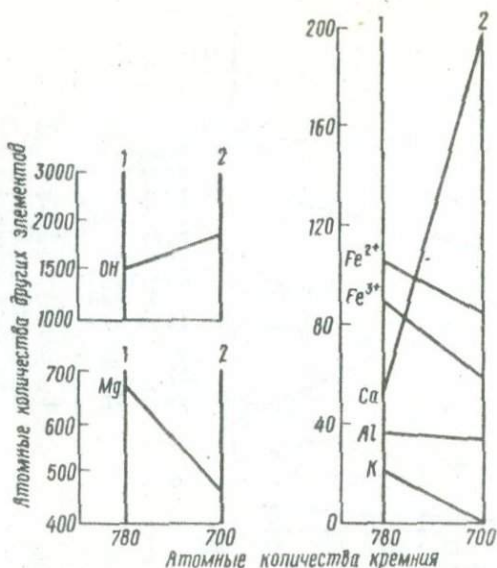


Рис. 30. Диаграмма изменения состава продуктивного серпентинита Капитановского участка на Среднем Побужье (скв. II 835); 1 - исходный (гл. 60,1 - 68,0 м); 2 - выветрелый (гл. 40,6 - 44,5 м).

(вермикулитов). Результаты пересчета химических анализов методом Рудника представлены на рис. 30. Обр. 1 отвечает зоне выщелоченных серпентинитов; обр. 2 - более глубокому их разложению (начальная стадия появления глинистых минералов, близких к нонтронитам). Характер изменения химического состава в процессе вермикулитизации в верхних частях разреза и в линейных корках выветривания ультраосновных пород более глубоких горизонтов не имеет существенных различий. Если допустить, что в период гидролиза эндогенных силикатов обновление порового раствора осуществлялось медленно, то природный фильтрат наиболее интенсивно насыщается магнием, затем кремнием и, наконец, алюминием. Глинозем по сравнению с кремнеземом обладает слабой растворимостью, что отражает их поведение в обстановке приповерхностного просачивания вод. Растворимость кремнезема и глинозема в стандартных условиях изучена К.Краускопфом, Р.Веем и Б.Сиффертом (Милло, 1968), Ж.Педро (1971). Их эксперименты показали следующее: 1/ в кислой среде глинозем растворяется сильнее кремнезема; 2/ в нейтральной среде растворим лишь кремнезем; 3/ при высоких значениях pH наблюдается почти равная растворимость обоих компонентов; 4/ насыщение раствора магнием осуществляется независимо от щелочности среды до значения $pH = 9$, когда он полностью теряет это свойство.

Отношение вынесенных из породы Si и Al близко к 5 : 1. Это соответствует обстановке, при которой значения pH несколько превышали семь. Вместе с тем, высокая миграционная способность магния в условиях выветривания ультраосновных пород Побужья указывает на среду с $pH < 9$. Процесс вермикулитообразования, протекающий при высокой активности Mg и Si в растворе, оказывает влияние на состав октаэдрических и тетраэдрических слоев исходных слюд. Отношение Mg^{2+}/Σ_{VI} в исходном биотите составляет 0,80, и в новообразованном гидробиотите в результате гидролиза достигает 0,88. Аналогично изменяется соотношение Si/Al_{IV} - 2,2 и 2,7 соответственно.

Роль вынесенного глинозема остается менее ясной. По расчетным и косвенным данным (Милло, 1968), алюминий в слабощелочном растворе ($pH = 8,0 - 8,5$) находится в виде $AlO_3H_2^-$. По представлениям Ж.Милло, ионный радиус алюминия в растворе в девять раз превосходит радиус его в кристаллическом веществе. Объем иона возрастает в 730 раз и имеет высокую гидрофильность. При наличии ионов K^+ , выделенных из биотитовых скоплений, область нерастворимости $AlO_3H_2^-$ расширяется. Частичная его коагуляция и низкая химическая активность, по-видимому, обуславливают появление тетраферривермикулитов при гидратации слюд флогопит-аннитовой серии.

Кора выветривания гнейсов

Гнейсы играют подчиненную роль среди вермикулитообразующих пород. Однако на многих вермикулитовых месторождениях Украины встречаются мезократовые выветрелые гнейсы с 20 - 25% гидратированных биотитов, включенные в промышленный контур месторождений. К числу самых продуктивных разностей относятся гранат-биотитовые гнейсы (Молдовский и Ташлыкский участки на Побужье, Родионовское и Андреевское месторождения Приазовья). Химические изменения этих пород в процессе выветривания не отличаются разнообразием. Типичным, например, является химическое выветривание гранат-биотит-силлиманитовых гнейсов Андреевского месторождения.

Сравнением химических анализов свежих и выветролых гранат-биотитовых гнейсов (табл. 12, рис. 31) установлено, что растворимость кремнезема весьма невысока. Алюминий выносится из породы значительно интенсивнее, чем все другие элементы. Это явление может отражать высокие (10,5 - 11,0) и низкие (4,5) значения pH растворов, в которых алюминий, вероятно, будет находиться в форме Al^{3+} или $AlO_2(OH)^-$. Вместе с тем, в соответствии с вариационной диаграммой (рис. 31) содержание магния остается постоянным, что в случае растворов отвечает значениям $pH > 9$.

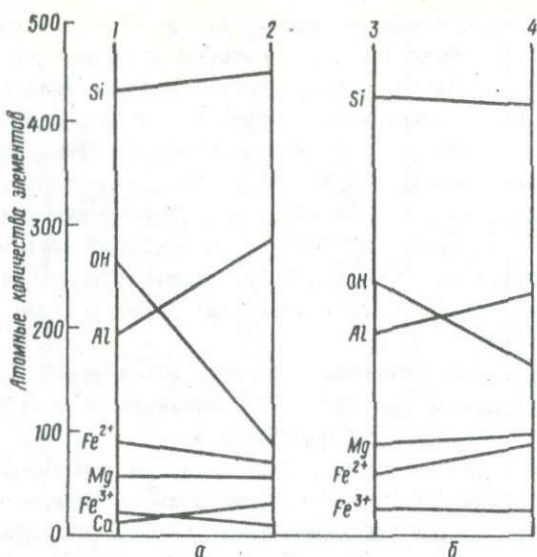


Рис. 31. Диаграмма изменения химического состава при выветривании гранат-биотитовых гнейсов, Андреевское месторождение: а - скв. 12 (1 - гл. 33,0 м, 2 - гл. 40,0 м); б - скв. 11 (3 - гл. 41,2 м; 4 - гл. 44,8 м).

Согласно экспериментам Б.Сифферта (Милло, 1968), изучавшего совместную растворимость MgO и SiO_2 , понижение способности перехода кремнезема в истинный раствор отмечается при $pH = 10,5$, когда MgO практически нерастворим. Ниже сопоставлены исходные и гидратированные в этой среде биотиты (табл. 13).

Как видно из таблицы, наблюдается сопряженность между химическим выветриванием и составами новообразованных гидрослуд.

Т а б л и ц а 13

Химические параметры биотитов из гранат-биотитовых гнейсов разной стадии выветривания

Месторождение	Минерал	Mg^{2+}/y_{VI}	Al_{VI}/y_{VI}	Si/Al	Fe^{3+}/y_{VI}
Андреевское	Биотит	0,53	0,08	2,05	0,18
	Гидробиотит	0,49	0,13	2,14	0,19
Каменные Могилы	Биотит	0,40	0,10	2,10	0,01
	Гидробиотит	0,33	0,17	2,70	0,28

Кора выветривания амфиболитов и основных кристаллических сланцев

Основные породы представляют собой важнейший тип вермикулитоносных образований Украины.

На вариационной диаграмме (рис.32) показаны этапы выветривания: 1 - конечные стадии, когда вермикулитовые прослои гидробиотитов начинают замещаться каолинитом (см. главу 4); 2 - ранние стадии. Биотит в условиях ранней стадии превращается в смешанно-слоистый минерал, в котором неупорядоченно чередуются прослойки вермикулита, биотита и гидробиотита. Базальные отражения $d_{001} = 10 \text{ \AA}$ обладают самой высокой интенсивностью. Каолинитизация редких в породе калиевых полевых шпатов (в составе прожилков) проявлена слабо и приурочена к трещинам в минерале. Для ранней стадии химического выветривания характерны условия, в которых глинозем и кремнезем нерастворимы. Из породы в раствор выносятся магний, принимающий участие в перестройке межслоевой области гидратируемых слюд. В породе полностью сохраняются сильные основания (за исключением KOH). Вместе с MgO в растворенное состояние переходит и часть закисного железа. Однако это происходит в обстановке активного окисления исходных биотитов (см. рис.32). Следовательно, среда оказывается не настолько кислой, чтобы осуществлялся вынос алюминия и протекало интенсивное растворение кремнезема.

В коре выветривания на ранней стадии появляются карбонатные стяжения и немногочисленные тонкие прожилки, состав которых близок к анкериту ($N_0 \approx 1,800 \pm 0,004$). Карбонаты не замещают в породе магнетит и, возможно, развивались в поле равновесия $\text{FeCO}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Одновременно эти условия должны приближаться к тем, где ионы Fe^{2+} равновесны с твердыми окислами железа. По данным Р.М.Гаррелса и Ч.Л.Крайста (1968), это возможно при $\text{pH} = 6-6,5$ и $Eh = 0-0,2$.

Заключительный (на уровне современного эрозионного среза) период выветривания сопровождается наиболее глубокими химическими изменениями амфиболитов (рис.32). Заметное растворение кремнезема и глинозема протекает на фоне "неподвижного" поведения MgO . Содержание его в породе увеличивается за счет выноса других компонентов. Это явление возможно лишь при $\text{pH} > 9$, так как в более кислой среде MgO хорошо растворяется независимо от значений pH (Милло, 1968). Процесс гидролиза и разложения силикатов по мере развития смещается в область высокой щелочности. Резкая смена щелочной обстановки на кислую, по-видимому, возможна только при изменении геологических условий, определяющих постоянное обновление просачивающихся вод.

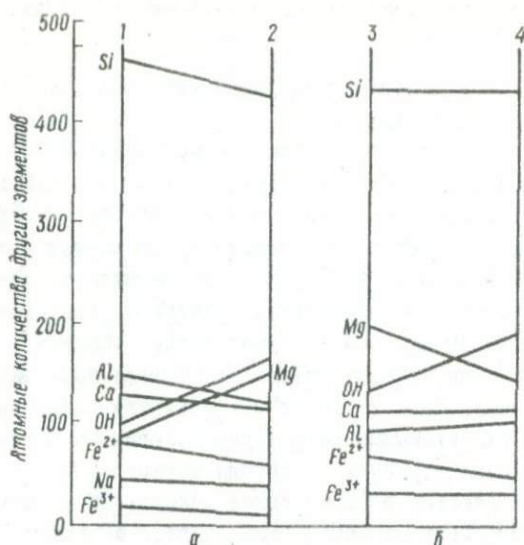
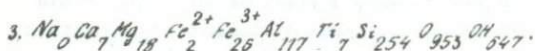
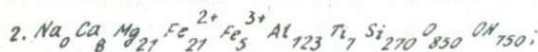
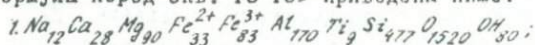


Рис. 32. Диаграмма изменения основных элементов пород в процессе вермикулитизации биотитов /Каменные Могилы, Приазовье/:
 а - пироксеновый амфиболит из приповерхностной части коры выветривания (1 - исходный, 2 - выветрелый); б - пироксеновый амфиболит, скв. 84 /3 - исходный, гл. 33,2 м, 4 - выветрелый, гл. 11,2 м/.

С этой точки зрения интересен профиль выветривания амфиболитов на Среднем Побужье. Особенности их химического выветривания отчетливо видны на примере разреза скв. 13 189, в котором сменяют друг друга: 1/ неизменный амфиболит, гл. 86,3 м; 2/ сильно выветрелый амфиболит, у которого сохранились первичные текстурные признаки, гл. 70,7 м; 3/ амфиболит, превращенный в зеленовато-серую, жирную на ощупь, массу, гл. 67,0 м. Сравнительно небольшое изменение пористости и установленное под микроскопом замещение минералов типа "объем за объем" позволяют сопоставить химизм пород при выветривании на основе пересчетов методом Г.Ф.Барта. Формулы пород скв. 13 189 приведены ниже.



Отмечается постепенное растворение MgO , SiO_2 и Al_2O_3 , что, вероятно, происходило на конечной стадии при $pH \sim 9$. Химический состав образца 2, очевидно, отвечает состоянию, при котором градиенты концентрации катионов, появившихся между неизменной породой (обр.1) и фильтратом, приближаются к минимальным зна-

чениям. Устанавливается также, что: 1) вынос и растворение MgO образуют благоприятную среду для вермикулитообразования (состояние породы 1 \rightarrow 2); 2) происходит не только переход $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, но и миграция этих компонентов (состояние породы 2 \rightarrow 3); 3) на этапах выветривания, которые отвечают состоянию 2, увеличение значений pH до величин 7 - 8 способствовало окислению железа. Вынос его в щелочной среде возможен лишь в закисной форме. В этом случае предполагается наличие органического материала в растворе, который, разлагаясь, вызывает переотложение железа в окисной форме (Милло, 1968). Действительно, в выветрелых амфиболитах наблюдались прожилковидные обособления гидроокислов железа и выделения, пропитывающие породу по типу масляного пятна.

В целом вермикулитообразующее выветривание на УЩ характеризуется следующими особенностями:

1. Выветривание, при котором формируются гидробиотиты - вермикулиты, относится к химическому типу и сопровождается значительным изменением состава породы.

2. Характер выноса элементов существенно зависит от состава породы. Выделяются три главных профиля выветривания, в которых природный фильтрат будет иметь качественно различный состав вследствие выноса элементов из породы: а) ультраосновный профиль - активное насыщение среды вермикулитизации магнием и кремнием, накопление в породе кальция и частичный вынос железа; б) гнейсовый профиль - высокая растворимость глинозема и слабая миграционная способность кремния, заметная миграция закисного железа одновременно с реакцией $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, выветривание происходит в резко щелочной среде в результате интенсивного накопления в растворе катионов сильных оснований (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}), где слабые основания (в частности, $Mg(OH)_2$) нерастворимы; в) профиль выветривания основных пород - на ранних стадиях его развития глинозем и кремнезем нерастворимы. Растворы существенно обогащаются магнием при $pH = 6-6,5$ и $Eh = 0-0,2$. В дальнейшем процесс гидролиза силикатов сопровождается увеличением щелочности раствора ($pH > 9$) и протекает при нерастворимости MgO . Природные фильтраты насыщаются алюминием и кремнием. Природа растворенного вещества в кинетическом отношении очень сложна. По-видимому, природные трещинные и поровые воды близки к ассоциированным электролитам, в которых могут содержаться ионы, молекулы, комплексные катионы и пр. Химическая активность вещества в растворе связана с его концентрацией (рис.33).

Указанная выше связь между интенсивностью выноса компонентов породы и химическими перестройками слюд дает возможность оп-

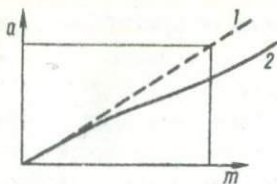


Рис. 33. Соотношение активности (a) и молярности (m): 1 - при стандартных температуре и давлении /по Р.Гаррелсу и У.Крайсту/; 2 - фактическая активность.

ределая общее направление процессов образования гидрослюд в каждом из выделенных геохимических профилей выветривания.

Высокие химические активности магния и кремния в среде выветривания ультраосновных пород способствуют интенсивной вермикулитизации биотитов и замещению магнием практически всех элементов в октаэдрических слоях. В результате процесса появляются вермикулиты с самым низким "весом октаэдрических слоев".

При химическом выветривании гнейсов наблюдаются низкие концентрации (и активности) магния в жидкой среде. Стремление к равновесию вызывает миграцию Mg^{2+} из октаэдрических слоев и, вероятно, локализацию его в межслоевой области. Дальнейшая перестройка слоев заключается в обогащении их окисным железом и алюминием. Невысокая активность кремнезема нередко способствует уменьшению концентрации Si^{4+} и увеличению отрицательного заряда тетраэдрического слоя, который компенсируется накоплением трехвалентных катионов в октаэдрической координации. Уменьшение формульного веса на единицу присоединенной межслоевой воды при формировании этих гидробиотитов не столь высокое, как в иных продуктивных породах. Даже при высоком коэффициенте вспучивания гидробиотиты из гнейсов характеризуются большими значениями насыпного объемного веса.

В коре выветривания основных пород магнезиальность исходного биотита и продуктов его гидратации практически не изменяется. Это, видимо, связано с содержанием магния в растворах, более низким по сравнению с ультраосновными породами. Компенсация зарядов происходит за счет октаэдрических вакансий при окислении железа, а на высоких стадиях гидратации - вследствие изоморфизма $Si \rightarrow Al$, что согласуется с данными по миграции кремнезема (см. рис. 32, а).

3. Известно, что значения pH отчетливо отражают интенсивность обновления просачивающихся вод (Милло, 1968). Согласно изложенному выше, значения pH в вермикулитообразующих средах колебались от 0,5 до 9 (редко 10-10,5). При этом щелочность растворов возрастала по мере гидратации силикатов. Главным фактором

вермикулитизации следует считать никакой скоростью просачивания поверхностных вод в то время, как изменения температуры и морозное выветривание играли подчиненную роль. Это видно на примере вермикулитообразования на глубинах 20-60 м /зона постоянных температур/.

4. Формирование гидробиотитов - вермикулитов протекало в основном в зоне цементации, где породы сохраняют еще свой первичный облик и фильтрация растворов проходит чрезвычайно медленно. Большие мощности зон собственно элювия (по Ж.Милло) неблагоприятны с точки зрения поисков вермикулита. При значительном дренировании интенсивно разрушаются многие силикаты, в том числе и гидрослюда.

5. Оптимальные условия для формирования, и в особенности природного сохранения вермикулита, достигаются в умеренном климате при развитии подзолистых, железисто- и гумусово-подзолистых почв.

Глава 5

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕРМИКУЛИТОВ И ГИДРОБИОТИТОВ УКРАИНСКОГО ШИТА

ИЗМЕНЕНИЯ ГИДРОБИОТИТОВ - ВЕРМИКУЛИТОВ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Внутренние изменения вермикулита и родственных ему гидрослюд в области $T = 100-1000^{\circ}\text{C}$ существенно влияют на качество сырья и выбор направления его промышленного использования. Согласно работам Г.Ф.Уокера, ставшим классическими, последовательность фазовых изменений магниевого вермикулита следующая: $14,4 \text{ \AA} \longrightarrow 13,8 \text{ \AA} \longrightarrow 11,6 \text{ \AA} \longrightarrow 20,6 \text{ \AA} / 11,6 + 9,02 / \text{ \AA} \longrightarrow 9,02 \text{ \AA}$ — энстатит + оливин. Сокращение параметра c , по распространенному представлению /Уокер, 1955; Петров и Токмаков, 1963/, связано с последующим разрушением двухслойной водной оболочки межслоевого катиона Mg^{2+} . По данным Б.С.Боброва, Ю.Е.Горбатого и М.Б.Эпельбаума, фазовые переходы при прокаливании магниевого вермикулита осуществляются в несколько ином порядке: $14,4 \text{ \AA} \xrightarrow{100^{\circ}\text{C}} 13,8 \text{ \AA} \xrightarrow{150^{\circ}} 11,8 \text{ \AA} \xrightarrow{350^{\circ}} 9,9 \text{ \AA} \xrightarrow{500^{\circ}\text{C}} 10,5 / 11,8 + 9,9 \text{ \AA} \xrightarrow{700^{\circ}} 9,15 \text{ \AA} \xrightarrow{800^{\circ}\text{C}}$ энстатит + оливин. Таким образом, в отличие от Г.Ф.Уокера, рассматривающего отражение $20,6 \text{ \AA}$ как соответствующее смеси талькоподобной фазы $9,02 \text{ \AA}$ и фазы $11,6 \text{ \AA}$ с одним слоем воды, указанные исследователи устанавливают биотитоподобную фазу $9,9 \text{ \AA}$. Отмечен переход $11,8 \text{ \AA} \longrightarrow 9,9 \text{ \AA} \longrightarrow 9,15 \text{ \AA}$. И.Баршад (Barshad, 1950), исследуя магниевого вермикулит методом запаиванной трубки, подтвердил наличие этого перехода ($11,8 \text{ \AA} \longrightarrow 10,1 \text{ \AA} \longrightarrow 10,0 \text{ \AA} \longrightarrow 9,4 \text{ \AA} /$).

Эти данные положены в основу представления о существовании самостоятельной фазы $9,9 \text{ \AA}$, не связанной с реликтовой смешанно-слоистой структурой. Было показано, что в фазе $9,9 \text{ \AA}$ сохраняется вода, локализованная во внутрислоевом пространстве, в гексагональных полостях кислородной сетки* (Barshad, 1950).

Нами исследованы наиболее представительные образцы главных вермикулит-гидробiotитовых месторождений Украины; состав гидро-

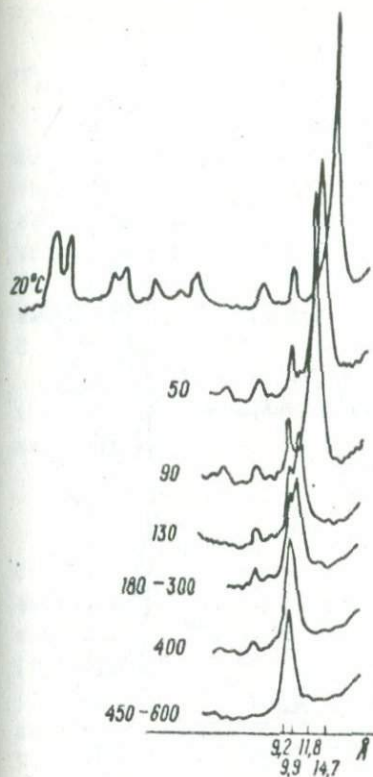


Рис. 34. Дифрактограммы фазовых превращений при отжиге вермикулита (б.Кудинова).

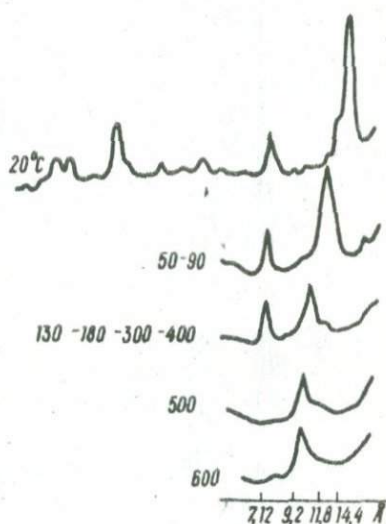
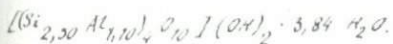
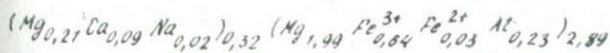


Рис. 35. Дифрактограммы смешаннослойного гидробиотита с 30% вермикулитовых прослоев (б.Кудинова).

след в них значительно отличается от ковдорских магниальных вермикулитов. Исследование проводилось в пирометрической приставке к рентгеновскому дифрактометру. Полученные результаты показали, что дегидратация и структурная перестройка вермикулитов и гидробиотитов носит более сложный характер. Особый интерес представляет поведение фазы 9,9 Å, обладающей способностью к регидратации и поэтому важной при разработке технологии промышленного использования вермикулита (Fripiat a.o., 1960).

Вермикулиты Приднепровской провинции представлены разнообразностью, которая составляет основу технологической пробы весом в 1,2 т, отобранную на Волнянском месторождении (б.Кудинова). Состав вермикулита характеризуется следующей формулой:



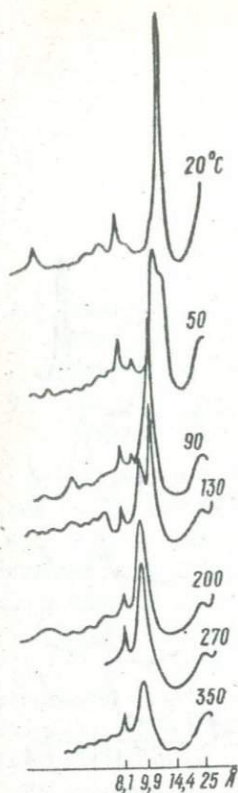


Рис. 36. Дифрактограммы структурных изменений вермикулита Андреевского месторождения.

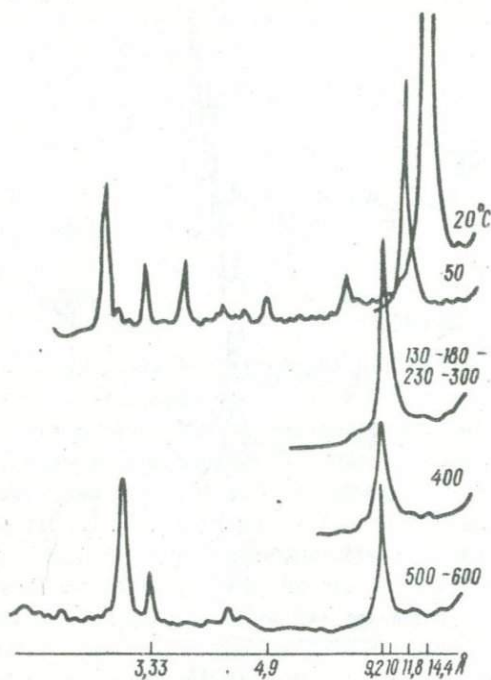
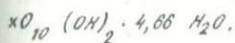
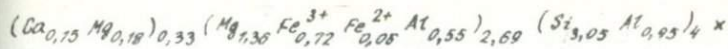


Рис. 37. Дифрактограммы структурных превращений в железистом вермикулите Петровского участка.

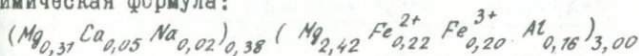
Дифрактограммы, регистрирующие фазовые изменения образца в интервале температур $20^{\circ} - 600^{\circ}\text{C}$, представлены на рис. 34. При комнатной температуре устанавливается серия базальных отражений, кратных $d/n = 14,42 \text{ \AA}$ и отвечающих чистому вермикулиту. В качестве второстепенной примеси содержится тальк (рефлекс $9,3 \text{ \AA}$). При $T = 50^{\circ}\text{C}$ межплоскостное расстояние уменьшилось до $12,2 \text{ \AA}$; при 90°C оно достигает $11,8 \text{ \AA}$. Появление фазы $9,9 \text{ \AA}$ фиксируется при 130°C , область существования ее оказывается не столь значительной - на границе 300°C она исчезает, сменяясь фазой $9,3 \text{ \AA}$. Отчетливо видно, как рефлекс от новообразованной фазы накладывается на отражение, соответствующее тальку, образуя пик со значительной интенсивностью.

Наиболее глиноземистые вермикулиты месторождения изучены в образце следующего состава:



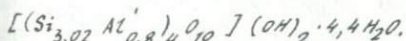
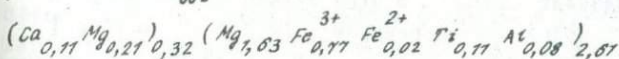
Дифрактограммы вермикулита в интервале температур 20° - 600°C приведены на рис. 35. Отчетливо видно, что характер структурных превращений существенно не меняется. Фаза 11,8 Å появляется, минуя промежуточное структурное состояние (13,8 Å). Она устойчива в пределах 50° - 90°C и сменяется при 130°C фазой 10 Å. Последняя при T = 260°C характеризуется весьма слабой интенсивностью и при дальнейшем повышении температуры исчезает. С T = 500°C появляется лишь одна устойчивая фаза - 9,3 Å.

На рис. 36 отображена последовательность фазовых переходов в вермикулите Андреевского месторождения в Приазовье. Кристаллохимическая формула:



Состав образца приближается к магниевому вермикулиту, образовавшемуся за счет флогопитоподобных слюд. Как видно из рисунка, начальная стадия дегидратации сопровождается появлением фаз 13,8 Å. При T = 90°C межплоскостное расстояние сокращается до 11,8 Å, при T = 130°C отчетливо выделяется фаза 9,9 Å как реликтовая, и сохраняется фаза 10,6 Å, представляющая, по мнению Б.С.Боброва и др. (1965), смесь фаз 11,8 + 9,9 Å. При дальнейшем нагревании (T > 600°C) сохраняется фаза 9,9 Å.

Вермикулит из пород Петровского участка (Приазовье) содержит наибольшее количество окисного железа среди вспучивающихся минералов с $d_{002} = 14,4$ Å. Кристаллохимическая формула:



На рис. 37 видно, что межплоскостное расстояние 14,4 Å сокращается до 11,8 Å. Затем, в области сравнительно низких температур (130-140°C), появляется талькоподобная фаза 9,2 Å, устойчивая при высоких температурах.

Краткие выводы

1. Магнезиальные вермикулиты, в октаэдрических позициях которых сконцентрировано 15-25% Al_{VI}, характеризуются последовательностью фазовых превращений, близкой к следующей: 14,4 Å → 11,8 Å → 9,9/10 Å → 9,3 Å. Перестройки в структуре происходят в области сравнительно низких температур: 11,8 Å (50-80°C) → 10 Å (90-300°C) → 9,3 Å (300-350°C).

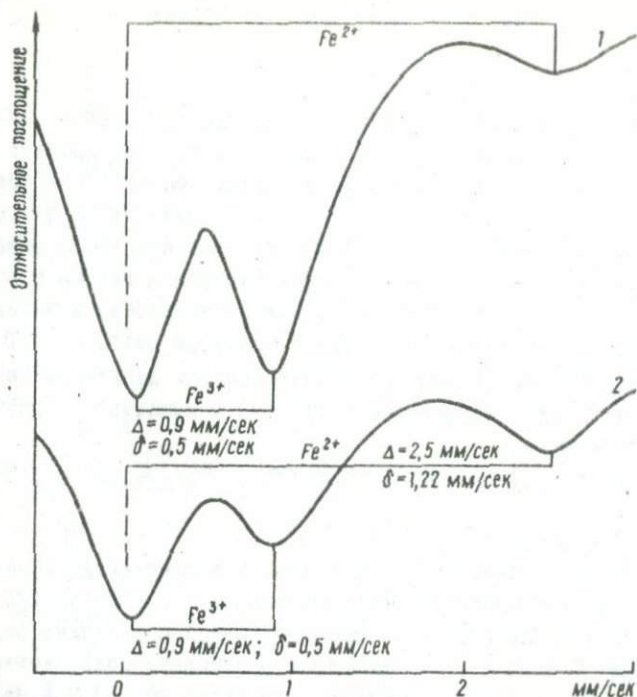


Рис. 38. Спектры ЯГР ^{57}Fe в природном и вспученном вермикулите:
 1 - исходный гидробиотит ($\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} \sim 0,5$); 2 - вспученный гидробиотит ($\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} \sim 0,08$).

2. Наиболее железистые вермикулиты в месторождениях Украины иногда не содержат Al_{VI} . В этом случае возникает иная схема фазовых переходов при нагревании: $14,4 \text{ \AA} \longrightarrow 11,8 \text{ \AA}$ ($60-90^\circ\text{C}$) 10 \AA ($130-230^\circ\text{C}$) $\longrightarrow 9,3 \text{ \AA}$ (1320°C). Интенсивность отражения 10 \AA уже при $200-230^\circ\text{C}$ оказывается незначительной.

3. Вероятно, изоморфизм $2 \text{ Al}^{3+} \longrightarrow 3 (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$ в вермикулите влияет на строение комплексного катиона и прочность его связи с алюмосиликатными слоями гидрослюд. Сложные изоморфные замещения и большое количество различных катионов определяют пониженные температуры дегидратации и устойчивости новообразованных фаз за исключением фазы $9,3 \text{ \AA}$, стабильной до высоких температур порядка $700-850^\circ\text{C}$.

4. Высокое содержание Fe^{3+} в октаэдрических позициях можно теоретически представить как частичный изоморфизм. Тогда существенное значение приобретает характер поведения окисного железа при прокаливании.

Железистый образец вермикулита, практически не содержащий Al^{VI} , был изучен с помощью эффекта Мессбауэра (метод ЯГР). Оказалось, что исходное отношение $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,08$ в процессе вспучивания возросло до 0,50 (рис. 38). Спектр разложен на два дублета с параметрами, указанными на рис. 38 (Δ - квадрупольное расщепление; δ - изомерный сдвиг относительно источника ^{57}Fe в нержавеющей стали). Параметры более интенсивного дублета соответствуют ионам Fe^{3+} , менее интенсивного - ионам Fe^{2+} . Отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} определено графически по отношению соответствующих этим ионам площадей под пиками поглощения.

Таким образом, биотитоподобная фаза (10 Å), возникающая после вспучивания, становится насыщенной закисным железом. В процессе дальнейшего нагревания (при $p_{O_2} = const$) восстановление окисного железа должно происходить все более интенсивно. Если рассматривать фазу 10 Å как биотитоподобную, то верхний предел ее температурной устойчивости окажется в зависимости от соотношений Mg/Fe^{2+} в октаэдрических слоях. Полное замещение $Fe^{2+} \rightarrow Mg$ понижает температуру разложения на 180-200⁰ (Маракушев, 1968). Известно, что и железистый тальк утрачивает огнеупорные свойства. Вероятно, низкая температура плавления вспучивающихся гидрослюд также связана с высоким содержанием железа.

О СОСТОЯНИИ ВОДЫ В ВЕРМИКУЛИТЕ И ЕЕ РОЛИ В ПРОЦЕССЕ ВСПУЧИВАНИЯ ПО ДАННЫМ ПМР

Вопросы гидратации - дегидратации вермикулитов и родственных им смешаннослоистых минералов давно привлекают внимание исследователей и служат предметом оживленной дискуссии в связи с характерным термическим расширением этих минералов. Наиболее распространено представление /Петров, Токмаков, 1963/, согласно которому вспучивание вермикулита связано со вскипанием воды при быстром нагревании и со ступенчатым удалением двухслойной гидратной оболочки магния, заключенного в межслоевой области минерала. Фазовые переходы в алюмосиликатных слоях в процессе отжига выглядят следующим образом: 14,4 Å \rightarrow 13,8 Å \rightarrow 11,6 Å \rightarrow 9,02 Å. Эта гипотеза получила дальнейшее развитие в работе Б.С.Боброва и др. (1966). В работе (Friedl. a. a., 1960) при изучении калиевых, натриевых и никелевых вермикулитов предполагается, что двухэтапное сокращение расстояния по оси "с" (1,9 и 0,7 Å) при нагреве до 150⁰C и наличии воды в минерале связано с погружением последней в гексагональные полости алюмосиликатных слоев. Однако авторы не смогли доказать этого спектроскопическими методами.

Данный раздел посвящен исследованию воды в вермикулите методом протонного магнитного резонанса ПМР, неоднократно применяющегося, в частности, для изучения состояния воды в слоистых и каркасных силикатах (*Basset, 1960*).

Изучены фракции 0,1 - 2,0 мм вермикулита из ультраосновных пород Приднепровья (обр.1) и гидробиотита из приазовских пегматитов (обр.2). На дифрактограмме образца I наблюдается целочисленная серия отражений, кратная $d/n = 14,38 \text{ \AA}; 7,20 \text{ \AA}; 4,57 \text{ \AA}; 3,62 \text{ \AA}$. Термическим анализом устанавливаются эндотермические эффекты при температурах 160°C и 435°C. Появление новообразованных фаз при отжиге минерала согласуется с данными Э.В.Польшина и др. (1972).

Обр. 2 относится к смешаннослойным гидробиотитам с двумя сериями базальных отражений (I - $d/n = 14,50 \text{ \AA}, 7,25, 4,63, 3,68$; II - $d/n = 24,06; 12,08; 8,04; 6,00 \text{ \AA}$), соответствующими регулярному переслаиванию вермикулитовых и гидробиотитовых слоев. На термограмме фиксируются два эндотермических эффекта - при температурах 125°C и 380°C. Количество вермикулитовых слоев в этой гидрослюде, вычисленных методом Ю.С.Дьяконова (1964), составляет примерно 50%.

Химические анализы исследованных образцов следующие (в %):

1) SiO_2 35,13; TiO_2 0,11; Al_2O_3 15,27; Fe_2O_3 7,92;

FeO 2,58; MnO 0,12; MgO 21,84; CaO 1,68; Na_2O 0,10;

K_2O не обн.; H_2O^- 4,14 и п.п.п. 11,37; 2) SiO_2 34,48;

TiO_2 4,21; Al_2O_3 - 13,38; Fe_2O_3 15,99; FeO 2,87; MnO 0,0;

MgO 9,95; CaO 1,82; Na_2O 0,20; K_2O 3,30; H_2O^-

6,70 и п.п.п. 11,93 (аналитик Б.В.Мирская).

Кристаллохимические формулы:

1. $(\text{Mg}_{0,28} \text{Ca}_{0,14} \text{Na}_{0,02})_{0,44} (\text{Mg}_{2,23} \text{Fe}^{2+}_{0,17} \text{Fe}^{3+}_{0,45} \text{Al}_{0,04})_{2,99}$

$[(\text{Si}_{2,68} \text{Al}_{1,34})_{10}] (\text{OH})_2 \cdot 3,0 \text{H}_2\text{O}$.

2. $(\text{K}_{0,33} \text{Ca}_{0,15} \text{Mg}_{0,21})_{0,69} (\text{Mg}_{0,99} \text{Fe}^{2+}_{0,19} \text{Fe}^{3+}_{0,95})$

$[(\text{Si}_{2,75} \text{Al}_{1,45})_{10}] (\text{OH})_2 \cdot 4,36 \text{H}_2\text{O}$.

Спектры ПМР записывались на радиоспектрометре РЯ-2301 при $T = 20^\circ\text{C}$. На рис. 39 приведены спектры этих минералов и показана угловая зависимость дублетного расщепления для воздушно-сухого гидробиотита. Угловая зависимость расщепления описывается функцией типа $[3\cos^2 \theta - 1]$ и имеет максимум при $\theta = 0$ (поле H перпендикулярно плоскости 001). Величина максимально-

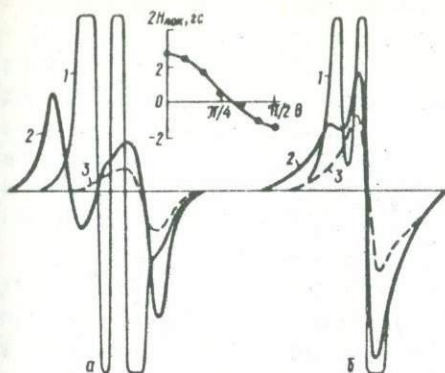


Рис. 39. Спектры ПМР гидробиотита (а) и вермикулита (б):
1 - воздушно-сухие; 2 - прогретые при 150°C; 3 - прогретые при 400°C.

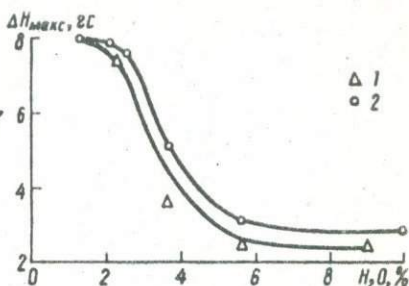


Рис. 40. Зависимость максимального дублетного расщепления спектра ПМР гидробиотита от содержания межслоевой воды:

1 - гидробиотит; 2 - вермикулит.

го расщепления минерала ($\Delta H_{\text{макс}} = 2,8 \text{ гс}$) намного меньше максимального возможного расщепления для молекул воды ($\Delta H_{\text{макс}} = 21 \text{ гс}$). Причины сужения дублетного расщепления рассматривались в работе (Hägglström a. o., 1969), в которой показано, что температурная зависимость дублетного расщепления и ширины компоненты свидетельствует о диффузии молекул. Для глинистых минералов наблюдалось линейное увеличение дублетного расщепления с потерей воды (Bower, 1969). Зависимость расщепления от содержания воды также может быть связана с молекулярной диффузией. Для гидробиотита такая зависимость показана на рис. 40. При анализе этой зависимости можно выделить три температурные области в условиях, при которых удаляются молекулы воды, по-разному связанные с кристаллической структурой гидробиотита: 1) 100 - 120°C, вес воды 8 - 13% веса минерала, дублетное расщепление не зависит от ее количества; 2) 120 - 180°C, влажность 2-8%, почти линейная зависимость $\Delta H_{\text{макс}}$ от содержания воды; 3) 180 ÷ 500°C, содержание воды 0-2%, ΔH не зависит от количества воды. Кривая регидратации почти полностью совпадает с кривой дегидратации, что указывает на строго фиксированные места молекул межпакетной воды. Эти зависимости, как и сам факт обратимой гидратации, свидетельствуют о диффузии молекул воды в межслоевом пространстве минералов групп вермикулита. Дополнительно подтверждает наличие

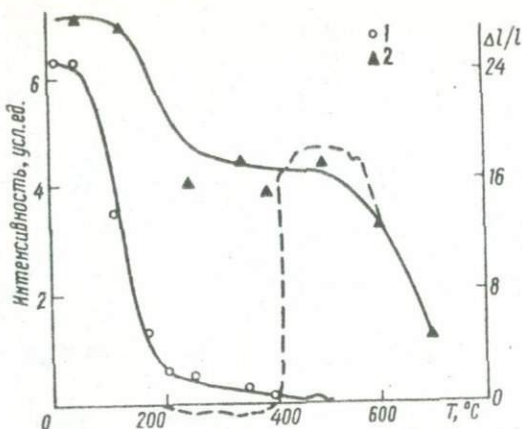


Рис. 41. Кривые дегидратации: 1 - гидробиотита; 2 - вермикулита. Пунктирная кривая показывает термическое расширение ($\frac{\Delta l}{l}$) вермикулита.

диффузии и то, что дублетное расщепление не зависит от температуры, тогда как компоненты дублетов этих минералов зависят от нее. Кроме диффузии, к значительному уменьшению дублетного расщепления может приводить и фактор структурного расположения молекул воды в межслоевой области. В процессе термической обработки минералов определены температуры вспучивания 380 и 435°C для обр. 2 и 1 соответственно. Эти значения согласуются с данными динамического расширения при отжиге (рис. 41) и с данными термического анализа. Из рис. 41 видно, что в указанных выше точках термического вспучивания не происходит изменений интенсивности спектров. Это, по-видимому, свидетельствует об отсутствии прямой связи между процессами дегидратации и вспучивания. Заметного изменения количества OH-групп близ температурной точки вспучивания не обнаружено.

На рис. 39 спектры гидроксидов отмечены пунктирными линиями. Для гидробиотита эта линия слегка асимметрична и смещена в сторону больших полей при $\theta = 0$. Величина максимального сдвига составляет 3 гс, а его угловая зависимость определяется функцией типа $[3 \cos^2 \theta - 1] [3 \cos^2 \gamma - 1]$, где γ - угол наклона вектора Fe-H относительно нормали к (001). Этот парамагнитный дипольный сдвиг вызван ионами железа. В гидробиотите отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} составляет 5,0 при значительной общей железистости ($f = 56,1$).

Расположение парамагнитных катионов, судя по одинаковому характеру сдвигов, в структуре гидробиотитов и вермикулитов оказывается очень близким. Спектр ПМР гидроксидов вермикулита со-

стоит из двух линий. В центре спектра наблюдаются линия с $\Delta H = 2$ гс, которая не зависит от поляризации поля, и "анизотропная" линия с $\Delta H = 4$ гс. Максимальное расщепление последней наблюдается при $\theta = 90^\circ$ (поле H ориентировано параллельно плоскости OOI). Наличие двух линий ОН-групп, по-видимому, обусловлено различным магнитным окружением: в первом случае диамагнитным и во втором — парамагнитным (в обр. 1 значительно меньше железа, чем в обр. 2).

При рассмотрении роли воды в процессе вспучивания и при уточнении механизма этого явления большой интерес представляют продукты обработки вермикулита H_2O_2 . Насыпные объемные веса и термически вспученного, и химически расслоенного вермикулитов составили примерно 100 кг/м^3 . На спектрах ПМР не обнаружено изменений дублетного расщепления молекул воды до и после обработки образца 1 перекисью водорода. Оценка интенсивностей спектров показала, что при этом количество межпакетной воды сократилось наполовину. Интересно, что на дифрактограммах расслоенного вермикулита не отразилось никаких изменений (сохраняется значение $d_{001} = 14,3 \text{ \AA}$ и т.д.). При прокаливании этого образца наблюдается обычное для таких случаев чередование фаз (Польшин и др., 1972).

Таким образом, процесс вспучивания сопровождается нарушением электронейтральности минерала за счет нейтрализации межслоевых катионов, компенсирующих избыток отрицательного заряда слоя. Термическое воздействие и обработка H_2O_2 являются с этой точки зрения лишь различными способами нейтрализации сложного межслоевого катиона. Причина вспучивания связана с силой отталкивания отрицательно заряженных слоев. Вода, заключенная в межслоевом пространстве, находится, по нашим данным, в фиксированном, координационно связанном состоянии. Особенности состояния воды в сильной степени определяются ее взаимодействием с ионом магния.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕРМИКУЛИТОВ И ГИДРОБИОТИТОВ МЕТОДОМ МЭССБАУЭРА

Процесс природной гидратации биотитов сопровождается окислением Fe^{2+} , выносом калия и присоединением воды в межслоевой области. Считается, что при этом октаэдрические и тетраэдрические слои практически не испытывают изменений, за исключением весьма ограниченного изоморфизма ($Si \rightarrow Al_{IV}$) (Польшин и др., 1972). При сравнении составов вермикулитобразующих биотитов, насыщенных Fe^{2+} , и продуктов их гидролиза обнаруживаются существенные различия в концентрации октаэдрических катионов. Таким образом, процессы выветривания существенно влияют на распределение зарядов между слоями и структуру новообразованных гидрослюд.

Кристаллохимические формулы биотитов и продуктов их гидратации

Номер образца	X			Y					
	K	Na	Ca	Mg	Al _{VI}	Ti	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg _{VI}
1	0,80	0,03	0,06	-	0,11	0,26	0,37	0,95	0,95
2	0,33	-	0,15	-	0,03	0,25	0,96	0,19	1,02
3	0,72	0,04	0,07	-	0,03	0,05	0,14	0,33	2,43
4	0,002	-	0,22	0,41	0,00	0,02	0,12	0,22	2,64
5	0,82	0,02	0,02	-	0,36	0,18	0,30	1,13	0,75
6	0,78	0,07	0,02	0,02	0,43	0,13	0,40	0,89	0,68
7	0,22	0,10	0,10	0,05	0,50	0,15	0,79	0,41	0,58

Номер образца	Z			OH	nH ₂ O
	Si	Al _{IV}	Fe ³⁺		
1	2,73	1,27	-	2,00	0,42
2	2,75	1,25	-	2,00	2,17
3	2,76	1,24	-	1,82	-
4	2,51	1,46	0,03	2,00	5,21
5	2,76	1,24	-	1,80	-
6	2,85	1,15	-	2,00	0,21
7	2,81	1,19	-	2,00	2,44

П р и м е ч а н и е: 1 - биотит, Приазовье; 2 - гидробиотит, там же; 3 - биотит, Среднее Побужье; 4 - гидробиотит, там же; 5 - исходный биотит, с.Елисеевка, Приазовье; 6 - слабо гидратированный биотит, там же; 7 - гидробиотит, там же.

Вермикулит с базальными отражениями, кратными $d/n = 14 \text{ \AA}$, - сравнительно редкое в корях выветривания УЩ образование, отличающееся весьма низким содержанием железа и практически полным заполнением октаэдрических позиций, в основном ионами Mg^{2+} . Характер распределения зарядов в конечных продуктах гипергенных процессов меняется, когда они воздействуют на железистые и среднежелезистые биотиты.

Авторы наблюдали это явление на серии специально подобранных образцов, представляющих собой связанные минеральные пары: исходный биотит - гидробиотит. Кристаллохимические формулы образцов, рассчитанные на 12 атомов кислорода, приведены в табл. 14. Для определения структурных изменений, возникающих при выветривании, был применен метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР). Известно

(Польшин и др., 1972; Haggström a.o., 1970; Hogarth a.o., 1970), что в мессбауэровских спектрах железа в слоистых алюмосиликатах наблюдается различие между ионами Fe^{2+} , находящимися в неэквивалентных октаэдрических позициях (цис-, транс-октаэдры), которое позволяет определять "заселенность" каждой из них парамагнитными ионами. Эти авторы процесс выветривания также исследовали методом ЯГР, однако основное внимание они уделяли определению количества образующегося окисного железа. При обработке полученных методом ЯГР спектров был выделен спектр ионов Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии (Roy, Remo, 1957), который, по-видимому, связан с неполной разориентировкой образцов. В структуре слюд, где значительную роль играет ионный тип связи, вероятно, не существует соответствующего структурного положения.

В данном исследовании основное место при изучении мессбауэровских спектров уделяется изменениям в "заселенности" неэквивалентных октаэдрических позиций ионами Fe^{2+} . В ЯГР-спектре ионов Fe^{3+} , к сожалению, не удается выделить отдельные дублеты, соответствующие различным структурным положениям этих ионов (Hoog, Meads, 1970).

Обр. I (табл. I4) представлен умеренно глиноземистым биотитом с целночисленной серией базальных отражений, кратных $d/n = 10,03 \text{ \AA}$. Следы гидратации на рентгенограммах весьма слабые и отражаются лишь в расширении пика 001 и наличии малоинтенсивного рефлекса $8,19 \text{ \AA}$. Образец заметно насыщен Fe^{2+} .

Мессбауэровский спектр, обработанный с помощью компьютера, представляет собой наложение трех квадрупольных дублетов: два дублета от ионов Fe^{2+} и один с наименьшим расщеплением от ионов Fe^{3+} . Площадь под каждой линией поглощения пропорциональна "заселенности" ионами железа соответствующего структурного положения. Согласно исследованиям (Польшин и др., 1972; Haggström a.o., 1970), внутренний дублет соответствует ионам Fe^{2+} в транс-октаэдрах, а внешний — Fe^{2+} в цис-октаэдрах. Полученные параметры дублетов для всех образцов (изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление), приведенные в табл. 15, хорошо совпадают с литературными данными.

В табл. 15 приводится отношение площади под пиками поглощения от ионов Fe^{2+} в цис-октаэдрах к площади под пиками от ионов Fe^{2+} в транс-октаэдрах.

Продукт вермикулитизации обр. I представлен обр. 2 (табл. I4). На дифрактограммах последнего наблюдается правильное чередование вермикулитовых ($d/n = 14,51 \text{ \AA}$) и гидробиотитовых слоев. В переслаивании типа ВГБВГБ гидробиотит фиксируется серией базальных отражений, кратных $d/n = 23,82 \text{ \AA}$, что соответствует

Параметры ЯГР-спектра биотитов и продуктов их гидролиза

Номер образца	Fe^{2+}			Fe^{2+}		
	δ	Δ	τ	δ	Δ	τ
1	1,22	2,57	0,44	1,20	2,1	0,44
2	1,22	2,58	0,44	-	-	-
3	1,26	2,64	0,38	1,28	2,16	0,38
4	1,26	2,70	0,29	1,25	2,21	0,3
5	1,23	2,64	0,40	1,22	2,10	0,41
6	1,22	2,63	0,42	1,20	2,14	0,42
7	1,23	2,67	0,36	-	-	-

Номер образца	Fe^{3+}			$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}}$ Fe_{TP}	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$ (ЯГР)	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$ (Хим.)
	δ	Δ	τ			
1	0,6	0,65	0,68	2,2	0,26	0,39
2	0,6	0,7	0,65	-	6,0	5,0
3	0,56	1,17	0,65	2,7	0,46	0,42
4	0,43	0,49	0,53	5,0	0,48	0,54
5	0,54	0,68	0,68	2,5	0,3	0,26
6	0,55	0,55	0,7	3,1	0,31	0,45
7	0,52	0,68	0,57	-	1,73	1,92

П р и м е ч а н и е: δ - изомерный сдвиг относительно источника ^{57}Co в нержавеющей стали; Δ - квадрупольное расщепление; τ - ширина на полувысоте линии поглощения. Номера образцов соответствуют таковым в табл. 14.

чередованию биотитовых и вермикулитовых прослоек в пропорции, близкой 1:1. Согласно табл. 14, резкое окисление железа сопровождается сокращением суммы октаэдрических катионов, частичным переходом Mg^{2+} в межслоевую область минерала и выделачиванием калия. Спектр ЯГР образца отражает также сильное окисление железа и свидетельствует о полном отсутствии ионов Fe^{2+} в транс-позициях.

Тождественный эффект наблюдается и при вермикулитизации флогопита (обр.3, табл. 14) из Среднего Побужья. Обр. 4 (табл. 14) является продуктом его гидролиза. Как видно из данных химического анализа и ЯГР-спектров, процесс выветривания сопровождался умеренным выносом алюминия и локализацией части окисного железа в алюмокремнекислородных тетраэдрах (в спектре ЯГР выделен дублет с параметрами $\delta = 0,43$ и $\Delta = 0,49$, характерными для ионов Fe^{3+} в тетраэдрической координации, Hogard *et al.*,

1970). Сумма октаэдрических катионов уменьшается, а сумма R_{VI}^{3+} увеличивается.

Серия обр. 5 - 7 отобрана из мономинерального обособления биотита в крупнозернистом пегматите (карьер близ с. Елисейевки в Приазовье). Выветривание существенно изменило окраску железисто-магнезиальных слюд:

1) внешняя зона (наиболее подверженная гипергенному воздействию) содержит ржавато-коричневые гидробиотиты и по мощности достигает 35 см; 2) далее следует полоса шириной 60 - 80 см, сложенная, по мере удаления от поверхности, более темноокрашенными биотитами, из которых наиболее окисленные представлены обр. 7 и менее измененные - обр. 6; 3) "ядро" неизмененного биотита представлено крупночешуйчатым агрегатом, окрашенным в черный цвет.

Исходный биотит (обр. 5) содержит большое количество истонит-сидерофиллитового компонента и относится к среднежелезистым разновидностям слюд. Сумма формульных коэффициентов R^{3+} в октаэдрическом слое составляет 0,84, чем и объясняется отклонение суммы октаэдрических катионов от 3,0. Под действием вермикулит-образующих факторов на начальном этапе гидролиза (обр. 6) наблюдается реакция окисления железа, которая сопровождается выносом ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} из октаэдрического слоя. Обнаруживается заметное увеличение значения отношения Si/Al в тетраэдрах. На рентгенограммах основание пика 001 "размыто", появляется характерный рефлекс 8,31 Å, соответствующий 5 - 10% прослоек вермикулита в смешаннослойной структуре. В спектре Мессобауэра наблюдается увеличение значения β от обр. 5 к обр. 6. Обр. 7 соответствует более глубокой стадии изменений алюмосиликатных слоев и гидратации. На дифрактограммах, кроме "биотитовых" рефлексов $d/n = 10$ Å, имеются отражения, соответствующие нестрогому периоду в 24 Å. Минерал относится к смешаннослойным образованиям с пиком чередования ГББГБ. От исходного биотита (обр. 5) к гидратированному (обр. 7) сумма октаэдрических катионов равномерно сокращается за счет уменьшения количества ионов Mg^{2+} и общего содержания железа. В мессобауэровском спектре образца 7 наблюдается дублет от ионов Fe^{2+} только в цис-октаэдрах. Отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} возрастает до 1,51.

Таким образом, в изученных сериях образцов наблюдаются следующие закономерности: при вермикулитизации железистых слюд сумма октаэдрических катионов существенно уменьшается, а величина, характеризующая распределение ионов Fe^{2+} по неэквивалентным позициям, неизменно увеличивается. Увеличение степени диоктаэдричности слюды, возможно, связано с увеличением концентрации ка-

тионов R_{VI}^{3+} , происходящем за счет окисления железа и соответствующей потери Fe^{2+} , Mg^{2+} (общая сумма катионов железа постоянно уменьшается). Если вермикулитовые слои характеризуются ограниченным изоморфизмом $Mg \rightleftharpoons Fe^{2+}$, то отмеченное явление означает своеобразную дифференциацию слоев - железо в трехвалентной форме обособляется в диоктаэдрической фазе, а магний - в триоктаэдрической /вермикулитовой/. Гетеровалентная замена $2Fe^{3+} \rightarrow 3(Mg, Fe^{2+})$, согласно эксперименту (Barshad a.o., 1968), вызывает усиление связи калия со структурными слоями и исключает часть его из состава обменных катионов. Как известно (Basset, 1960), это явление связано с наклонной ориентировкой OH-диполей в диоктаэдрических слюдах. Во всех исследованных нами сериях образцов количество калия хотя и существенно уменьшается, однако в конечных членах не равно нулю и приурочено, по-видимому, к образовавшейся диоктаэдрической фазе, насыщенной ионами Fe^{3+} .

Увеличение степени диоктаэдричности железистых слюд при искусственном выветривании отмечалось по данным ИК-спектров в работе (Farmer a.o., 1971). Было показано, что равновесие зарядов при окислении железа в условиях достаточного количества воды достигается не за счет потери водорода гидроксильных групп, а за счет выноса части октаэдрических катионов железа и магния, образующих на поверхности окисленных образцов или кристаллики окагенита ($\beta FeOOH$), или аморфные гидроокислы железа. Остается, однако, открытым вопрос - за счет каких структурных положений ионов железа и магния увеличивается число вакансий в октаэдрическом слое, приближается ли образующаяся диоктаэдрическая фаза к мусковитоподобной структуре, в которой заняты только цис-позиции, или вакансии равномерно распределены между цис- и транс-октаэдрами. Очевидно, что определяющим при образовании вакансий являются различия в энергии связи ионов с кристаллической решеткой. В работе Э.В.Польшина и др. (1972) показано, что ионы Fe^{2+} в цис-октаэдрах имеют дополнительную энергию стабилизации за счет большего градиента электрического поля кристаллической решетки в цис-узле по сравнению с ионами Fe^{2+} в транс-октаэдрах. Поэтому вероятность возникновения вакансий за счет выноса ионов железа из октаэдрического слоя при выветривании должна быть выше для транс-положений ионов Fe^{2+} . Именно эта тенденция к преимущественному увеличению числа вакансий за счет транс-положений ионов Fe^{2+} и наблюдается, по-видимому, в исследованных сериях образцов. Значение β , пропорционального отношению числа ионов Fe^{2+} в цис-октаэдрах к числу ионов Fe^{2+} в транс-октаэдрах, неизменно возрастает при увеличении степени выветривания железистых слюд. В обр. 3 и 7 в транс-

октаэдрах практически вообще нет ионов Fe^{2+} . К сожалению, с помощью мессбауэровского метода в слюдах не удается различить ионы Fe^{3+} в цис- и транс-позициях и, следовательно, определить их количество в каждой из этих позиций.

Если предположить, что скорость окисления железа при выветривании в цис- и транс-позициях одинакова (этому предположению не противоречит структурное положение цис- и транс-октаэдров относительно межслоевого пространства), то увеличение β при общем сокращении количества ионов железа можно объяснить только большой скоростью их выноса из транс-октаэдров, т.е. данные мессбауэровского метода изучения железистых слюд при выветривании показывают, что образующаяся диоктаэдрическая фаза имеет в основном мусковитоподобную структуру.

Глава 6

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕРМИКУЛИТОВЫХ РЕСУРСОВ УССР

Основной метод разведки месторождений вермикулита Украины — бурение. Однако оценка вермикулитовых залежей по его данным сильно затруднена, так как рыхлые слюдоносные коры выветривания размываются при бурении. Запасы полезного ископаемого оказываются заниженными; пробы характеризуют те части продуктивных горизонтов, где гипергенные процессы в породах и гидратация исходных биотитов были не столь значительными. Эта сложная техническая проблема касается всех месторождений вермикулита. Для вермикулитоносных кор выветривания Украины характерен гранулометрический состав, унаследованный от исходных пород и определяющий широкое развитие мелкозернистых сортов сырья. Инструкции ГКЗ для каждого вида нерудного полезного ископаемого устанавливают предельный выход керна для обоснования подсчета запасов.

МЕСТОРОЖДЕНИЕ КАМЕННЫЕ МОГИЛЫ

Расположено в Володарском районе Донецкой области около с. Назаровки. Приурочено к вытянутой в северо-восточном направлении полосе развития основных кристаллических сланцев, амфиболитов, биотитовых, гранат-биотитовых и иных гнейсов, а также мигматитов. Вопросы, связанные с генезисом исходных метаморфических пород, рассмотрены в гл. I.

В продуктивной толще месторождения, где сосредоточены основные запасы гидрослюд, преобладают породы основного состава, состоящие из клино-, ортопироксенов, амфибола и плагиоклаза. Структура месторождения определяется сложным контуром коры выветривания, сочетающей площадной и линейный типы гипергенеза, и особенностями залегания вермикулитобразующих пород. Детальное изучение разреза месторождения по скв. 47, 48, 49, 50 (см. рис. 9) показало, что исходные породы залегают полого моноклинально с погружением на юго-восток. Форма изученных тел линзо- и пластообразная с частыми выклиниваниями (см. рис. 9). Это хорошо согласуется с наблюдениями в обнажениях правого берега Каратыша и в разрабатываемом здесь карьере, в котором вскрыты "руды" в выветрелых амфиболитах. В разрезе установлено пологое залегание

основных кристаллосланцев и пород гнейсо-мигматитового комплекса с колебаниями углов падения от 20 до 40°. Общее пологое погружение продуктивных образований (в зоне гипергенеза) под биотитовые мигматиты юго-восточной части месторождения сопровождается мелкой складчатостью. Складки имеют куполовидный характер и симметричное падение крыльев под углом 20 - 30°. Выплачивание моноклинальных структур, установленное при интерпретации данных бурения и горных работ треста "Артемгеология", позволяет рассматривать объем биотитизированных основных пород, заключенных в зоне гипергенеза, как более значительный, чем можно было представить, считая тела крутопадающими.

Указанные особенности залегания вермикулитоносных пород упрощают определение объема тел полезного ископаемого. Известно, что при наклонном залегании продуктивных тел определяется не истинная, а проекционная площадь развития ископаемого. При подсчете запасов месторождения Каменные Могилы следует использовать горизонтальную проекцию, так как слюдоносные породы имеют углы падения менее 45°.

На юго-западном крае месторождения развита кора выветривания мелкозернистых биотитсодержащих амфиболитов, тесно переслаивающихся с биотитовыми мигматитами и биотит-графитовыми гнейсами. Мощность четвертичного слоя 10 - 20 м. Гидратация биотитов в амфиболитах прослеживается (по керну) на глубину 15 - 30 м. Изменение способности к вспучиванию, степени выщелачивания и насыпного объемного веса гидробиотитов здесь позволяет установить убывание вермикулитизации с глубиной, которая имеет, однако, сложный характер. Это следует из табл. 16, где представлены насыпные объемные веса вспученных мономинеральных фракций гидробиотитов (ρ) и гранулометрический их состав. Из табл. 16 видно, что резких колебаний в гранулометрическом составе "руд" юго-западного фланга месторождения нет и, следовательно, объемы межзерновых пространств, существенно влияющих на значения ρ , не должны заметно различаться. Исключение составляют фракции $> 0,07$ мм, содержание которых колеблется от 1,5 до 17,2%. Они представляют собой материал с $\rho = 590 - 720$ кг/м³ и как легкий наполнитель ценности не имеют. Приведенные данные показывают, что содержание пылевидных фракций возрастает с увеличением степени гидратации и выщелачивания слюды (рис. 42).

Известно, что окисление железа в процессе природной гидратации понижает твердость и упругость гидрослюд (Дубенецкий и др., 1971). Изменение механической прочности сопровождается искусственным истиранием гидрослюд при обогащении. По-видимому, эта неизбежная потеря сырья, наиболее высокая для лучших сортов гидробио-

Фракционный состав и некоторые физико-механические свойства гидробититов Каменноугольского месторождения

Номер образца	ρ , кг/м ³	K_2O , %	Гранулометрический состав, %			
			1-0,5 мм	0,5-0,25 мм	0,25-0,1 мм	0,07 мм
1	290	3,10	43,2	34,1	8,4	14,3
2	342	5,34	39,9	40,7	9,4	10,0
3	274	2,98	50,8	30,0	6,6	12,6
4	620	6,95	35,2	49,8	8,7	6,3
5	284	3,22	35,9	42,0	5,5	17,2
6	350	5,80*	39,0	40,7	10,5	9,8
7	375	6,12*	36,5	51,9	2,2	9,4
8	300	-	34,9	39,7	14,0	11,4
9	345	4,98	42,0	38,4	8,0	11,6
10	700	7,04	42,7	45,8	10,0	1,5
11	240	2,64*	29,3	21,8	7,6	15,7
12	382	5,80*	37,4	18,6	10,4	5,5
13	415	6,00*	28,1	49,4	12,6	9,9
14	-	10,00	40,3	46,2	11,4	2,1

* По химическим анализам, остальные - по данным пленочной фотометрии.

П р и м е ч а н и я. Скв. 45: 1 - гл. 17,6-18,2 м, 2 - гл. 17,6-18,2 м, 3 - гл. 19,8-21,0 м, 4 - гл. 27,2 м; скв. 49: 5 - гл. 12,1 м, 6 - гл. 12,8 м, 7 - гл. 24,6 м, 8 - гл. 14,4 м, 9 - гл. 18,7 м, 10 - гл. 62,3 м; скв. 84: 11 - гл. 24,0 м /содержит 25,6% фр. > 1 мм/, 12 - гл. 28,5 м /содержит 28,1% фр. > 1 мм/; скв. 67: 13 - гл. 2,3 м, 14 - гл. 10,0 м.

тата, должна учитываться при подготовке месторождения к эксплуатации. Стабильные содержания фракции 0,5 - 0,25 мм в изученных пробах, видимо, свидетельствуют о наибольшей механической их прочности и в естественном, и во вспученном состояниях.

График на рис. 42 отражает зависимость между значениями насыпного объемного веса и степенью вермикулитизации исходных магнезиально-железистых слюд, которая приближается к линейной. Колебания значений ρ в разрезах скважин /табл. 16/ трудно объяснить вторичными изменениями /каолинизацией, монтмориллонитизацией и др./ и высоким содержанием невспучивающейся примеси.

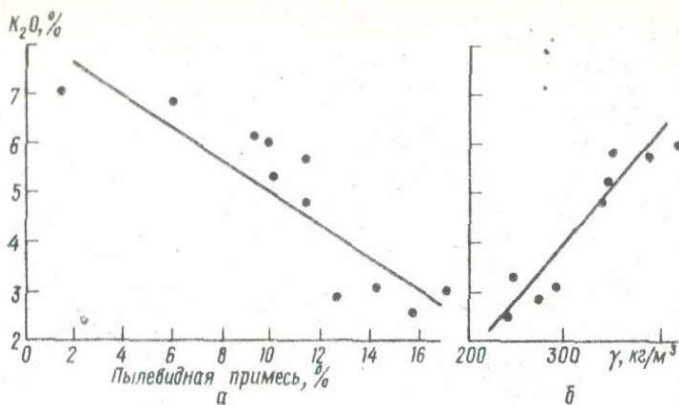


Рис. 42. Зависимость содержания пылевидной фракции (а) и величины γ (б) от степени вермикулитизации биотитов Каменногильского месторождения.

Очевидно, что состав и технические свойства сырья не изменяются прямо пропорционально углублению скважин. Степень выщелачивания и связанная с ней гидратация первичных биотитов усиливаются в верхней части разрезов, затем частично снижается и снова возрастает их интенсивность. В интервале 2 - 3 м гидробиотит постепенно переходит в неизменный биотит. Отмеченное явление связано с формированием линейных кор выветривания и циркуляцией азрированных вод вдоль крутопадающих трещинных зон. Участки глубинной дезинтеграции пород, отвечающие смешанным линейно-площадным корам выветривания, сохраняются лишь как малозначимые в практическом отношении останцы. Структура кор выветривания в этой части месторождения носит карманообразный характер, соответствующий корневым частям зоны гипергенеза. Морфология последних отличается значительной сложностью, однако в целом контролируется трещинными зонами и составом слюдоносных пород. Гидратация биотитов более интенсивно протекает в основных кристаллосланцах, амфиболитах и затруднена в гнейсах, особенно в разновидностях, содержащих микроклин. Протяженность зоны перехода от гидробиотитов ($\gamma = 345 \text{ кг/м}^3$), представляющих промышленную ценность, к слабо гидратированным и неизменным слюдам ($\gamma = 700 \text{ кг/м}^3$) в амфиболитах скв. 49 составляет 46 м; в гранат-биотитовых гнейсах скв. 67 она сокращается до 7,7 м (от гидробиотита с $\gamma = 415 \text{ кг/м}^3$ до свежего биотита). Зона перехода наблюдается практически во всех изученных скважинах месторождения и должна учитываться при определении границ промышленного контура.

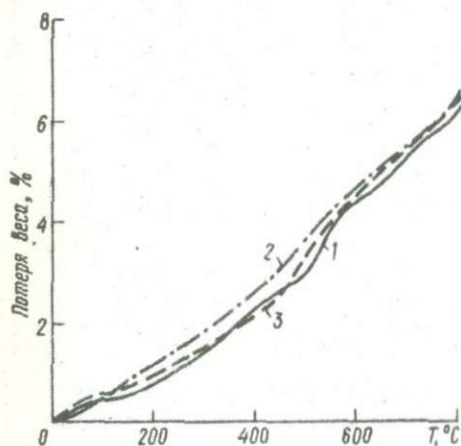


Рис. 43. Зависимость потери веса от температуры прогрева гидробиотита (скв. 49, гл. 19,9-21,0 м). Фракции: 1 - 0,5 мм; 2 - 0,5-0,25 мм; 3 - 0,25-0,1 мм.



Рис. 44. Дифрактограммы вспучивающихся гидрослюд Каменноугольского месторождения (юго-западная часть). Вермикулитовых слоев: 1 - 35-50%; 2 - 20-30%; 3 - 50%; 4 - 5-10%.

Размеры чешуек гидробиотита (0,1-1,0 мм) не влияют на характер дегидратации гидробиотитового концентрата. На рис. 43 положения кривых обезвоживания для фракций 1-0,5, 0,5-0,25 и 0,25-0,1 мм однотипны.

Из табл. 17 видно, что значения γ колеблются, несмотря на тщательное отделение невспучивающейся примеси (биотит, хлорит, каолинит). Рентгенографические характеристики невспученных гидрослюд позволяют объяснить это явление различиями в степени гидратации исходных биотитов (рис. 44).

Порядковые номера образцов на рис. 44 соответствуют таковым в табл. 16. Количественная оценка соотношения биотитоподобных и вермикулитовых слоев осуществлялась по методике Ю.С. Дьяконова (1964). Представленный фактический материал подкрепляет выдвинутое положение о существенном влиянии мелкой трещиноватости на структуру месторождения и особенности распределения гидробиотитов с различными значениями γ .

Центральная часть месторождения вскрыта многочисленными скважинами и опробована Приазовской ГРЭ. Результаты определения насыпного объемного веса, выполненные в лаборатории экспедиции

Т а б л и ц а 17

Изменение насыпного объемного веса гидробиотитов центральной части месторождения

Скважина	Глубина, м	ρ_1 , кг/м ³	ρ_2 , кг/м ³	λ_{20} , %	λ_{20} , %
224	22-28	-	244	3,10	12,86
224	26-27	284	270	3,94	10,46
224	30-31	282	216	2,52 ^ж	-
222	11,7-13	383	395	5,11 ^ж	-
222	20,2-21	310	308	4,89 ^ж	-
240	23-24	353	-	6,14	7,9
240	24,4-2,4	320	309	5,3 ^ж	-

* Определены по методу пламенного фотометра.

и в обогатительной лаборатории ИГФМ АН УССР, приведены в табл. 17. Специальное удаление не вспучивающихся слюдястых примесей не внесло существенных изменений в результаты определения насыпного объемного веса (сравните ρ_1 и ρ_2 , табл. 17). Содержание λ_{20} в гидрослюдах показывает, что физико-механические свойства сырья так же, как и в юго-западной части, зависят в основном от интенсивности вермикулитизации.

Фракционный состав гидробиотитовых "руд" участка (по материалам ПГРЭ) представлены в табл. 18. Сырье, сосредоточенное на центральном участке, характеризуется более низкими значениями насыпного объемного веса (от 200 до 300 кг/м³). Однако концентрация пылевидных фракций оказывается (в отличие от проб юго-западной части участка) весьма значительной и варьирует от 20 до 30%, а ее ρ - от 320 до 360 кг/м³. Отсев этой фракции существенно повышает качество сырья как легкого наполнителя и теплоизолятора, хотя заметно понижает выход гидрослюда. Измерения теплопроводности неуплотненного вспученного гидробиотита, выполненные в Институте технической теплофизики АН УССР (аналитик Т.Грищенко), показали, что степень обогащения концентрата оказывает сильное влияние на его теплопроводящие свойства. Изучены два концентрата с различным содержанием вспученного гидробиотита: 1) гидробиотит - 70%, не вспучивающиеся примеси (амфибол, каолинитизированный плагиоклаз и окисленный биотит) - 30%; 2) гидробиотит - 93%, не вспучивающиеся компоненты - 7%. Величины теплопроводности ($\lambda_{ср}$, ккал/м·час·°C) этих проб в области почти стандартных и умеренных температур приведены в табл. 19.

Т а б л и ц а 18

Содержание пылевидной фракции (в %) и насыпные объемные веса гидробиститов

Фракция, мм	Скв. 224, гл. 26-27 м		Скв. 224, гл. 28-29 м		Скв. 210, гл. 14,6-17 м		Скв. 14, гл. 13,3-14,7 м	
	%	γ	%	γ	%	γ	%	γ
1,2	1,8	200	1,3	220	6,1	310	13,6	286
0,5	36,4	208	19,3	200	18,0	262	30,0	280
0,3	31,0	238	30,4	223	19,1	175	23,9	308
0,07	16,8	290	20,2	296	12,1	340	8,7	360

Т а б л и ц а 19

Коэффициент теплопроводности (λ) гидробиститов разной степени обогащения

Номер образца	Температура, °С						λ , кг/м ³
	28	36	42	50	62	72	
1	0,094	0,955	0,097	0,096	0,099	0,100	290
2	0,064	0,063	0,060	0,059	0,060	0,058	210

П р и м е ч а н и е. Толщина образца при измерении 5 мм.

К.П.Дубенецкий и А.П.Пожнин связывают значения теплопроводности вермикулита (гидробистита) с диаметром зерен и величиной насыпного объемного веса. Отмечается, что гранулометрический состав оказывает большее влияние на теплопроводность, чем изменения γ .

В каменноугольских гидробиститах в пределах фракций 0,1-1,0 мм, составляющих преобладающую часть вспученного материала, обнаруживаются довольно стабильные значения коэффициента теплопроводности, который мало изменяется с гранулометрическим составом (рис.45). Исключение составляет пылевидная фракция, где коэффициент теплопроводности резко возрастает в связи с незначительным объемом пор и, вероятно, ориентированным расположением чешуек. Согласно микроскопическим наблюдениям, во фракциях 0-0,07 мм редко встречаются изометричные и червеобразные "гранулы" вспученной гидрослюдь. Различается небольшое возрастание λ для фракций 0,25-0,5 мм, что связано с трудно отделимой

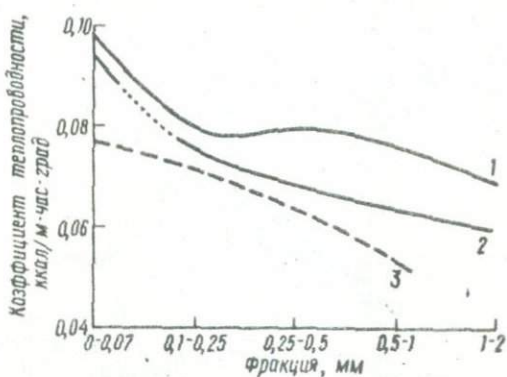


Рис. 45. Зависимость коэффициента теплопроводности вспученного каменноугольного гидроботиота и ковдорского вермикулита от их гранулометрического состава.

Гидроботиот: 1 - из центрального участка, 2 - из южной части месторождения; 3 - вермикулит.

небольшой примесью сильно каолинизированного плагноклаза и, в меньшей степени, амфибола. Указанные минералы в продуктивных амфиболитах чаще всего концентрируются именно в этой фракции.

Вспученный ковдорский вермикулит почти вдвое легче по насыльному весу, чем каменноугольские гидрослюды. Однако различие коэффициентов теплопроводности при этом (особенно для мелких фракций) незначительное. Теплопроводящие свойства каменноугольного гидроботиота в области высоких температур измерялись методом мгновенного источника тепла (Днепропетровский политехнический институт). На рис. 46 представлена зависимость λ от температуры в области 200-1000°C для гидроботиотов Потанинского, Каменноугольского и вермикулитов Ковдорского месторождений.

При высоких температурах (200-1000°C) значения λ для фракций 0-2 мм зависят от насыльного объемного веса (образцы Потанинского месторождения). Из рис. 46 видно, что самые низкие значения λ в обр. 5 ($\rho = 100 \text{ кг/м}^3$), несколько выше в обр. 4 ($\rho = 183 \text{ кг/м}^3$) и еще выше в обр. 3 ($\rho = 224 \text{ кг/м}^3$). Кривая тяжелых гидроботиотов каменноугольского месторождения ($\rho = 290 \text{ кг/м}^3$) располагается между кривыми 5 и 7, построенными для гидроботиотов с $\rho = 100$ и 124 кг/м^3 соответственно. При механическом обогащении гидрослюд содержание пылевидных фракций тем выше, чем выше степень гидратации и крупности. Каменноугольский образец гидроботиота содержит всего

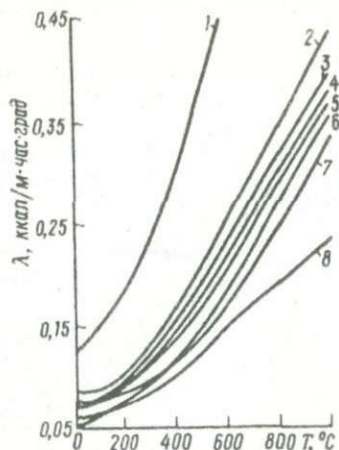


Рис.46. Зависимость
вспученных гидрослюд от темпе-
ратуры 200-1000°C.

Линия	Месторождение, минерал	Фракция, мм	ρ , кг/м ³
1	Потанинское, гидробиотит	5-10	124
2	" "	3-6	90
3	" "	0-2	224
4	" "	0,2-1,0	188
5	" "	0-0,5	100
6	Каменноугольское, гидробиотит	0-1,0	290
7	Потанинское, гидробиотит	0-0,5	124
8	Ковдорское, вермикулит	0-3	112

8,2% такой фракции. В его составе преобладают "гранулы" изометричного облика размерами 1-0,5 мм. Отмеченное выравнивание теплопроводящих свойств может быть связано со степенью заполнения интергранулярных пор пылевидной фракцией.

Объем пор, возникших при вспучивании, сильно влияет на значения ρ . На рис. 47 представлены dilatометрические кривые, позволяющие сопоставить относительную способность к вспучиванию ($\frac{\Delta V}{V}$) гидробиотитов с низкими и умеренными насыпными объемными весами. Измерение выполнено на дифференциальном высокочувствительном dilatометре конструкции Института металлофизики АН СССР при скорости подъема температуры 30 град/мин.

Увеличение количества вермикулитовых прослоев в структуре смешаннослойного гидробиотита показывает степень его гидратации (Дьяконов, 1964). Оно сопровождается окислением части закисного железа, выносом некоторого количества калия и, наконец, возрастанием содержания межпакетной воды в минерале. Ниже приводятся

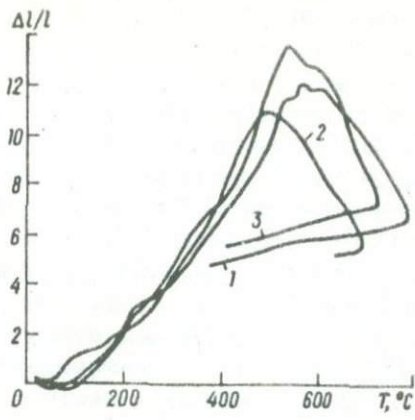


Рис. 47. Зависимость линейного расширения ($\frac{\Delta l}{l}$) гидробиотитов от температуры нагрева:
 1 - Каменноугольское месторождение (карьер), $\gamma = 284 \text{ кг/м}^3$ (11 определений);
 2 - то же, скв. 224, $\gamma = 240 \text{ кг/м}^3$ (7 определений); 3 - Африкандовское месторождение, $\gamma = 165 \text{ кг/м}^3$ (2 определения).

кристаллохимические формулы и некоторые данные о физико-механических свойствах гидробиотитов Каменноугольского и Африкандовского месторождений.

Каменноугольское месторождение: гидробиотит с 50% вермикулитовых прослоек $\gamma = 240 \text{ кг/м}^3$, $(K_{0,25} Na_{0,12} Ca_{0,16})_{0,53} (Mg_{1,87} Fe_{0,16}^{2+} Fe_{0,59}^{3+} Al_{0,10})_{2,32} [(Si_{2,41} Al_{1,59})_4 O_{10}] (OH)_2 \cdot 1,64 H_2O$, плотность - $2,69 \text{ г/см}^3$.

Африкандовское месторождение: гидробиотит, $\gamma = 165 \text{ кг/м}^3$, $(K_{0,36} Na_{0,07} Ca_{0,36})_{0,79} (Mg_{2,17} Fe_{0,26}^{2+} Fe_{0,40}^{3+})_{2,83} [(Si_{2,74} Al_{1,26})_4 O_{10}] (OH)_2 \cdot 1,49 H_2O$, плотность - $2,52 \text{ г/см}^3$.

Степень вермикулитизации этих гидрослюд практически одинакова; способность к вспучиванию у них очень близка. Разница в значениях насыпного объемного веса (наряду с фактором интергранулярной пористости) объясняется различием в плотностях минералов, что связано с составами алюмосиликатных слоев.

Технические свойства каменноугольских гидробиотитов в разное время определялись в таких организациях, как ВНИПИтеплопроект, УралНИИстромпроект, Кольский филиал АН СССР, Ленинградский инженерно-строительный институт, Институт проблем литья АН УССР, Институт минеральных ресурсов МГ УССР. Полученные данные позво-

ляют отметить некоторые особенности гидробиотитов каменноугольного месторождения.

1. Сравнительно высокие значения насыпного объемного веса лучших сортов каменноугольного сырья связаны, видимо, не с высокой степенью вермикулитизации исходных биотитов, а с большой плотностью железистых продуктов их гипергенной переработки. Этот фактор, постоянно влияющий на вес вспученного материала, практически не отражается на других его технических качествах (звукопоглощении, теплопроводности, температуропроводности и обменной способности).

2. Содержание и насыпной объемный вес вспученного гидробиотита являются основой для проведения промышленного контура месторождения. Определение бортового содержания относится к числу сложных процессов. Считается, что оно должно устанавливаться по принципу эквивалентности затрат (Смирнов, 1954). Однако такой подход возможен лишь к минеральному сырью, которое неоднократно использовалось и обогащалось. Методика извлечения каменноугольных и других мелкозернистых гидрослюд до сих пор не разработана.

3. К "рудам" описываемого месторождения относятся смешанно-слойные гидробиотиты с 20-30 и 30-50% вермикулитовых прослоек. Эта степень гидратации при довольно постоянном гранулометрическом составе (0,1-1,0 мм) обеспечивает $\gamma = 200-400 \text{ кг/м}^3$. Наибольшие колебания в содержании этих гидрослюд наблюдаются в корах выветривания гранат-биотитовых и биотитовых гнейсов. Концентрация гидробиотита в них варьирует от 10 до 25%. Так называемые убогие запасы месторождения связаны в основном с гнейсами. Бортовое содержание, по-видимому, нужно определять по предельной их обогащаемости, так как продукты гипергенеза гнейсов и основных пород тесно перемежаются. Это позволяет принять рекомендацию В.И.Смирнова, по которой "бортовое содержание определяется с таким расчетом, чтобы включаемые в подсчет убогие запасы пограничных участков месторождения вместе с более богатыми внутренними запасами отвечали промышленным требованиям к качеству минерального сырья по данному месторождению".

Известный метод А.П.Прокофьева (Борзаунов, 1971) предполагает обоснование нижнего предела содержания компонента по крайним пробам, когда эти пробы включаются в контур балансовой руды и получается содержание не ниже минимального промышленного. Однако наличие на месторождении проб с ураганным содержанием за счет мономинеральных участков ослуженения, а также неравномерный характер его распределения могут привести к тому, что в подсчетном контуре окажется большой объем неслудоносных пород. Та-

ким образом, использование данных по крайним пробам для обоснования кондиций может показать действительное состояние запасов.

4. Теплопроводность при обычных температурах у каменноугольных гидробиотитов весьма стабильна, изменяется в пределах $0,063 \sim 0,082$ ккал/м·час·град при повышении температуры на 50° и почти не зависит от фракционного состава. Пылевидные отходы, мало пригодные как легкий наполнитель и теплозвукоизоляторы, являются, между тем, важным видом побочного продукта. Экспериментальными работами НИИСМ (К.В.Дажук, личное сообщение) установлено, что в процессе изготовления керамической плитки 15–20% этих гидробиотитовых отходов понижают температуру плавления измельченной полевощпатовой смеси до 900°C .

Сырье, сосредоточенное в центральной части месторождения, характеризуется более высокими значениями насыпного объемного веса, которые колеблются в среднем от 270 до 340 кг/м^3 . Однако концентрация пылевидных фракций (по сравнению с таковыми западной части месторождения) весьма значительна и варьирует от 20 до 30%, а насыпной объемный вес – от 320 до 360 кг/м^3 . Их отсеивание повышает качество "руд" как легкого наполнителя почти на 15%.

Вспученные гидрослюда Ковдорского, Инаглинского и Барчинского месторождений содержат значительное количество чешуек размером 5–10 мм и более, что существенно влияет на валовые показатели руд. В области гранулометрических составов 0,1–2,0 мм каменноугольные гидробиотиты не отличаются от названных выше по теплопроводности и коэффициенту звукопоглощения. Звукоизоляционные показатели каменноугольного сырья особенно высоки при толщине слоя 3–4 см. Оптимальные размеры чешуек, при которых коэффициент звукопоглощения равен 0,60–0,73 (более высокий, чем в материалах других месторождений), составляют 0,2–1,0 мм. Это соответствует гранулометрическому составу обогащенных каменноугольных "руд". Более ранние исследования показали, что "объемный вес вспученного вермикулита влияет на коэффициент звукопоглощения сравнительно мало" (Дубенецкий, Пожнин, 1971). Учитывая, что мелкозернистые гидробиотиты меньше деформируются под нагрузкой, чем крупночешуйчатые, отметим возможность использования рассмотренных материалов для тепло- и звукозащитных перегородок с воздушной засыпкой при небольшом уплотнении.

5. Изучение свойств изделий из вермикулитобетона показало, что при использовании крупнозернистых вермикулитов вес их заметно убывает. Однако применение мелкозернистых вспученных материалов позволяет получить продукцию с меньшим коэффициентом теплопроводности и большей прочностью (Ахтямов и др., 1967). Вермикулит

был использован как утеплитель в стеновых панелях. Для конструктивно-теплоизоляционного бетона лучшие результаты дает вермикулит не крупнее 5 мм, насыпной объемный вес которого не более 350 кг/м^3 . Отмеченные качества, как и высокие теплозащитные свойства, характерны для продуктивных пород месторождения Каменные Могилы.

6. В различных отраслях промышленности ощущается недостаток в материалах для высокотемпературной изоляции печей, котлов и подобных агрегатов. Исследования вермикулито-керамических изделий проведенные в ЛИСИ, УралНИИСтромпроект и ВНИПИтеплопроект /Дубенецкий, Пожнин, 1971/, показали, что в качестве таких материалов можно использовать мелкозернистый гидробиотит с повышенным объемным весом ($\rho = 300-400 \text{ кг/м}^3$). Экспериментальные изделия из каменномогильского гидробиотита с $\rho = 400 \text{ кг/м}^3$ получили положительную оценку /Дубенецкий, Пожнин, 1971/.

7. Исследование теплопроводности вермикулитов в области температур $200-1000^\circ\text{C}$ показало, что каменномогильские вспученные гидробиотиты обладают отличными теплоизоляционными свойствами и не уступают качественным показателям вспученных "руд" Потанинского, Ковдорского и Барчинского месторождений.

Изучение теплоизолирующих смесей на вермикулитовой основе было проведено в Институте проблем литья АН УССР для защиты "зеркала" металла от быстрого затвердения при сифонной разливке стали. При обработке результатов измерений температурных полей оказалось, что принятые смеси понизили потери тепла почти на 8000 ккал. Это в значительной степени предохраняет от появления заворотов и иных дефектов, связанных с быстрым охлаждением металла. Содержание вредных примесей в головной части слитка при использовании вермикулит-графитовых смесей заметно понизилось. Теплоизоляционная смесь графита и вермикулита увеличивает запас годного металла на 8-10 см за счет сокращения головной обреза.

8. Таким образом, вермикулитовое сырье месторождения Каменные Могилы по качеству и свойствам может широко применяться в строительстве и металлургии как теплоизоляционный материал. Запасы месторождения превышают 1,5 млн.т.

АНДРЕЕВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

Расположено в Бердянском районе Запорожской области, связано с корой выветривания метаморфизованных гипербазитов. Последние превращены в тремолит-актинолитовые и антофиллитовые, асбестовидные иногда породы. Они чередуются с биотитовыми, мусковит-биотитовыми и амфиболовыми плагиогнейсами, среди которых встречаются и гранитовидные разности. Указанная перемежаемость наибо-

лее характерна для северо-западной части участка. Пачки образуют полосы мощностью 60–200 м и прослежены на 700–800 м. В центральной зоне и в южной части месторождения бурением и горными работами вскрыты мелкозернистые амфиболиты и апосерпентинитовые тремолит-биотитовые породы, вытянутые на 400 м по простиранию при мощности 10–160 м. Промышленные скопления вермикулита и гидробиотита связаны с биотитизацией, возникшей при силификации и делочном метасоматозе ультраосновных пород в процессе формирования вмещающих гнейсов. Интересны в практическом отношении полособразные зоны. Появление плагиопегматоидных прожилков обычно не сопровождается оследением: их зальбанды оторочены каймой обыкновенной роговой обманки. Сравнение магнитной восприимчивости основных пород и апосерпентинитовых тремолитов показывает, что последние характеризуются невысокими значениями этого параметра, что совпадает с данными для интенсивно мигматизированных амфиболитов. Это указывает на то, что использование результатов магнитных съемок при поисках продуктивных тел малоэффективно.

Мощность отложений, покрывающих поверхность эродированных пород месторождения, составляет 3–15 м, что выгодно отличает Андреевское месторождение от Каменноугольского. Кора выветривания ультраосновных пород (на участках развития серпентинитов) нонtronитового типа. Слюдоносные тремолиты в этих условиях сильно разрушены и содержат частично монтмориллонитизированный вермикулит.

Исходные биотиты в указанных породах характеризуются магнезиальными составами (в %): SiO_2 39,8–40,8; Al_2O_3 14,9–15,3; Fe_2O_3 1,3–1,5; FeO 5,3–4,9; MgO 22,5–22,7; CaO 0,1–2,2; Na_2O 0–0,18; K_2O 7,2–9,1; H_2O 0,3; п.п. 2–4. Особенности состава этих слюд определяют и гипергенное их изменение. Если каменноугольские гидробиотиты с 30–50% вермикулитовых слоев являются конечным продуктом гидролиза и вермикулитовые прослои в них начинают замещаться каолинитом, то магнезиальные биотиты Андреевского месторождения переходят в глинозёмистые вермикулиты. Они дают на дифрактограммах целночисленные серии базальных отражений, кратных $d/n = 14,60–14,25 \text{ \AA}$. Насыпной объемный вес тщательно очищенных проб, несмотря на мелкозернистый гранулометрический состав (0,1–1,0 мм), составляет 145–170 кг/м³. Термограммы образцов, определенных как вермикулит, носят типично "вермикулитовый" характер распределения эндотермических эффектов.

В отличие от каменноугольских гидробиотитов, в "рудах" Андреевского месторождения по мере уменьшения степени гидратированности исходных слюд увеличиваются значения насыпного объем-

ного веса. Общее понижение степени гидратированности слюд с глубиной на Андреевском месторождении (так же, как и на Каменногильском) развито достаточно широко. Однако влияние мелких трещин, вдоль которых вермикулитизация протекает особенно активно, оказывается весьма существенным на центральном участке. Гидрослюды, как видно из табл. 20, характеризуются различными значениями насыпного объемного веса независимо от глубины залегания. Например, в интервале 37,6 - 38,9 м устанавливаются гидробиотиты с $\rho = 272 \text{ кг/м}^3$, а на глубине 18-20 м этот параметр возрастает до 370 кг/м^3 и т.д. Это явление, согласно рентгенографическому изучению, связано со степенью вермикулитизации.

Массовое изучение карна скважин показывает, что разрез скв. 51 типичен для месторождения. Результаты опробования этой скважины и дубликаты проб переданы нам геологами Приазовской ГРЭ треста "Артемгеология".

Зависимость между насыпным объемным весом и содержанием пылевидной примеси, показанная на примере каменногильских "руд", в основном, сохраняется. Это находит дополнительное подтверждение в том, что тонкая фракция содержит заметное количество вермикулита без следов монтмориллонитизации последнего. Фазовый состав остальных фракций гидрослюд неоднороден. Однако в большинстве случаев удается установить преобладание того или иного минерала. Так, фракция 1-2 мм сложена главным образом гидробиотитом с правильной смешаннослойной структурой. Закономерно чередуются вермикулит с $d/n = 14,4 \text{ \AA} / 4,81 \text{ \AA}; 3,62 \text{ \AA}; 2,34 \text{ \AA}$ и гидробиотит с $d/n = 24 \text{ \AA} (23,2 \text{ \AA})$; отношение вермикулитовых и гидробиотитовых слоев примерно 2:1.

Фракции 1,0-0,5 и 0,5-0,25 мм не различаются минеральным составом. В них самое высокое содержание вермикулита, который иногда образует регулярные переслаивания с монтмориллонитом. Однако в слюистой смеси отмечается заметное количество (до 6-8%) слабо вермикулитизированных биотитов. На их рентгенограммах наблюдаются базальные отражения биотита, гидробиотита с соотношением слоев 1:1 и очень слабые рефлексы вермикулита. Кривые динамического расширения имеют двухступенчатое строение: небольшое возрастание $\frac{\Delta L}{L}$ в области 150-200°C и постепенное расширение минерала при $T = 580-620^\circ\text{C}$ с последующей его усадкой (780-840°C).

Во фракции 0,25-0,1 мм примерно в равных количествах находятся правильно переслоенный гидробиотит, вермикулит, хлорит, монтмориллонит. Видимо, преобладающая часть гидрослюд попала в эту фракцию в результате измельчения при обогащении. Пылевидная фракция на дифрактограммах дает неясные слабые рефлексы, среди

Т а б л и ц а 20

Некоторые физико-механические свойства и гранулометрический состав гидрослюд (скв. 51)

Номер образца	Глубина, м	Содержание гидро- слизца в породе, %	γ , кг/м ³	Плотность, г/см ³	Гранулометрический состав, %				
					2-1 мм	1,0-0,5 мм	0,5-0,25 мм	0,25-0,1 мм	0,07 мм
1	5,2-7,2	43,0	260	2,55	8,5	28,8	24,0	28,3	11,4
2	10-12	29,2	260	2,51	10,6	31,4	26,5	20,8	10,7
3	18-20	39,4	375	2,70	17,1	30,6	21,0	24,4	6,9
4	37,6-38,9	27,5	272	2,62	11,2	29,4	25,5	21,9	12,0

Примечание: 1 - правильно переслоенный гидробиотит + вермикулит + монтмориллонит; 2 - то же; 3 - нерегулярно переслоенный гидробиотит + вермикулит + слабо гидратированный биотит; 4 - правильно переслоенный гидробиотит + гидробиотит с беспорядочным чередованием слоев.

которых надежно распознаются лишь отражения хлорита и пик 14,6-14,2 Å. Последний может принадлежать как вермикулиту, так и монтмориллониту.

Теплопроводящие свойства охарактеризованных фракций изучены по данным Института технической теплофизики АН УССР. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) от гранулометрического состава вспученных гидрослюдов показана на рис. 48. Наиболее низкие значения λ (0,051) получили при измерении слоя толщиной 30 мм. Вертикально расположенные точки отражают разброс результатов измерения. На рисунке видно скачкообразное нелинейное возрастание теплопроводности пылевидных фракций. При использовании вспученного материала как теплоизолятора их следует удалять.

Измерения λ в гидробиотит-вермикулитовой пробе, не разделенной на фракции, показали, что в температурной области 25-100°C теплопроводящие свойства материала остаются практически неизменными.

Коэффициенты теплопроводности гидрослюды при различных температурах (объединенная проба по скв. 50, трест "Артемгеология"):

T, °C	18	21	26	32	43	58	77
λ , ккал м·час·град	0,050	0,051	0,077	0,077	0,077	0,077	0,074

Коэффициент теплопроводности, установленный при 400°C , составляет $0,11$ ккал/м·час·град. Если изменения λ полученных андреевских гидрослюд (подобно потанинским и каменноугольским гидробиотитам) подчиняются параболической зависимости с увеличением температуры, то они могут быть использованы как высококачественный теплоизолятор при сифонной разливке стали.

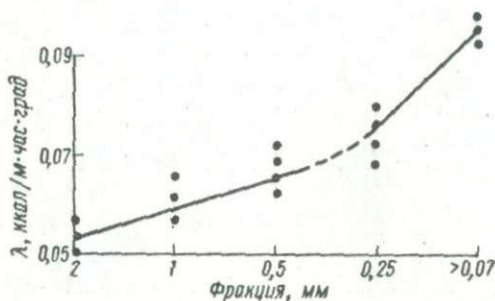


Рис. 48. Зависимость коэффициента теплопроводности гидрослюды Андреевского месторождения от гранулометрического состава (измерения в области температур $21-29^{\circ}\text{C}$).

Запасы месторождения, по данным поискового бурения, предварительно оцениваются в $700-800$ тыс. т. По теплоизоляционным показателям и насыпному объемному весу слюды Андреевского месторождения несколько лучше, чем каменноугольские гидробиотиты. Области применения гидрослюды Андреевского и Каменноугольского месторождений аналогичны. Однако рассмотренные залежи сырья все еще мало изучены.

ЕЛИСЕЕВСКАЯ ВЕРМИКУЛИТОВАЯ ПЛОЩАДЬ

Елисеевский тип месторождений наиболее полно изучен в пегматитовом карьере близ с. Елисеевки Запорожской области. Амфиболитовые и амфибол-пироксеновые пластобразные тела по мощности не превышают 2-3 м и чередуются с мигматитами и пегматитовыми обособлениями через 5-20 м. Общая насыщенность мигматитового комплекса этими образованиями весьма велика и их количество, по-видимому, превышает сотни. Ультраосновные почти мономинеральные амфиболиты частично будированы и ассимилированы вмещающими мигматитами. Можно видеть небольшие останцы, отторженные в период мигматизации, отчетливо выраженные в южной части мусковитовых забоев карьера. Несмотря на обилие тел ультраосновного состава на контакте с пегматитовыми жилами и мигматитами, биотитизация проявлена обычно слабо. Исключение составляют интенсивно актинолитизированные разности амфиболовых "ультрабазитов", по которым близ пегматитовых жил развивается беспорядочная сеть биотитовых прожилков и гнезд. Отметим, что участки, не затронутые актинолитизацией, не содержат биотита вовсе. Все отмеченные ультраосновные амфиболиты отличаются почти вертикальным падением и прослеживаются на 100-250 м.

Вспучивающиеся минералы представлены смешаннослойным гидробиотитом, в котором, по рентгенографическим данным, регулярно переслоены фазы с 50% вермикулитовых прослоев и биотитовые слои, где вермикулитовые прослойки составляют 5-10%. В пробах, очищенных от амфиболов и пироксенов, количество невспучивающихся частиц колеблется от 7 до 11%. Они представлены негидратизированным биотитом и хлоритом. Насыпной объемный вес (ρ) фракции 0,5-1,0 мм около 250 кг/м³; фракции 0,5-0,25 мм — $\rho = 280-290$ кг/м³; когда размер частиц менее 0,1 мм, $\rho = 280-320$ кг/м³ за счет примеси хлорита, каолинита.

Следует отметить, что биотитизация затронула лишь наиболее магнезиальные и самые глиноземистые ультраосновные амфиболиты, в то время как остальные породы не несут следов ослюденения. Такие тела ультраосновных амфиболитов установлены близ бывшего хут. Петровского, на горе Салтычия в окрестностях с. Андреевки, в бассейне Темрюка около с. Старченкова и др. Масштабы распространения вермикулитовых залежей, связанных пространственно с амфиболовыми "ультрабазитами", точно не установлены. Продуктивное ослюденение, как уже подчеркивалось, приурочено к участкам актинолитизации, проявленной спорадически и образующей скопления умеренных и небольших объемов. Это обстоятельство не позволяет рассчитывать на месторождения даже со средними запасами в коре выветривания отмеченных пород.

ПОБУЖСКИЕ ВЕРМИКУЛИТОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Вермикулит-гидробиотитовые залежи, связанные с серпентинитами, залегают среди высокометаморфизованных основных пород и образований чарнокитовой формации.

Серпентиниты представлены серией многочисленных тел протяженностью от 50 до 200 м; являются продуктом аутометасоматической переработки дунитов, гарцбургитов, вебстеритов и близких к ним пород. Они ассоциируют с породами гранулитового комплекса (двупироксен-гастингситовыми и гиперстен-гастингситовыми основными кристаллическими сланцами и др.). Серпентиниты перемежаются с гипербазитами на участках — Липовеньковском, Капитановском и Сухой Деревухе. Метаморфизм высоких ступеней, с которым связано образование формации основных гранулитов, вызвал, по-видимому, лишь умеренную тремолитизацию серпентинитов и незначительное их оталькование. Формирование чарнокитового комплекса, по нашим данным, обусловило молекулярный обмен, с которым связана досерпентинитовая биотитизация. Последняя практически не связана с дизъюнктивами, и биотит образует равномерно насыщенные каемки в небольших телах гипербазитов. Новообразованные слюды близки по составу к флогопитам, в которых часть Al_{IV} замещена Fe^{3+} . Характерны синие-зеленые хлоритовые каемки, отделяющие флогопиты от серпентинитовой массы. Послесерпентиновая биотитизация связана с формированием пегматитовых полей и пегматидных обособлений в мигматитах, обогащенных микроклином. Эта фаза ослюденения контролируется мелкими тектоническими нарушениями, падающими почти вертикально. Биотиты заключительного этапа существенно обогащены глиноземом и относятся к среднежелезистым разновидностям. Форма локализации слюд — прожилки и маломощные линзы.

Четвертичный слой мощностью до 15 м обычно подстилается сильно каолинитизированным делювием гранитоидов. Последние покрывают нонтронитовые коры выветривания серпентинитов, сцементированы глиной и имеют мощность 1–8 м. На центральном участке (близ с.Капитановки) мощность почвенного покрова варьирует от 7 до 20 м. Часто встречается выветрелый гранит-мигматитовый делювий, прослеженный по скважинам на 5–10 м. В нонтронитовых корках выветривания содержатся гнезда серебристого и голубовато-серебристого вермикулита. При частичном замещении его монтмориллонитом (одна из ранних стадий процесса сопровождается появлением смешаннослойного образования вермикулит-монтмориллонит) окраска становится светло-салатно-зеленой. Способность к вспучиванию резко убывает. Вермикулиты, заключенные в нонтронитовых

корах выветривания, несмотря на значительное содержание фракций 2-5 мм (до 30%) характеризуются высокими значениями насыпного объемного веса (300-450 кг/м³). Распространенная примесь в слюдястых фракциях - гидрохлорит. В отличие от представлений Ю.С. Лебедева (1965), полагавшего, что гидрохлорит относится к продуктам изменения вермикулита, нами установлен хлорит, развитый по флогопиту. Определены начальные стадии их совместной гидратации и более глубокие изменения, связанные с приближением обоих минералов к вермикулиту и гидрохлориту соответственно. Гидрохлорит и хлорит, в зависимости от интенсивности выветривания, содержатся в гидратированных и свежих скоплениях магнезиально-железистых слюд в заметных количествах. В керне чередуются прослои гидрослюд с насыщенными объемными весами 250-300 и 400-500 кг/м³, что зависит, видимо, от глубины проникновения трещин, вдоль которых осуществлялось просачивание поверхностных вод. Перечисленные особенности вермикулитов из серпентинитов Капитановского участка отмечены также на участках близ сел Липовенек и Сухой Деренюхи.

Наличие двух генетических групп биотитов, отличающихся химическим составом, хорошо согласуется с химической и структурной группировкой гидрослюд: 1) магнезиальные тетраферривермикулиты и вермикулиты (d/n , кратное 14,3 Å), частично замещенные монтмориллонитом; 2) гидробиотиты, содержащие 2-3,5% A_2O и имеющие смешаннослойные структуры. Рентгеновским изучением устанавливается принадлежность образцов к гидробиотитам с 30-50% вермикулитовых прослоев и соотношением биотитовых и вермикулитовых слоев, промежуточных между типами БВБВ и БВВБ.

Побужские вермикулитизированные серпентиниты, по данным предварительной разведки, содержат около 360 тыс. т сырья. Верхняя, наиболее продуктивная часть вермикулитовой коры выветривания, где сочетаются продукты площадного и линейного гипергенеза, уничтожена денудацией. В современном разрезе развиты лишь корневые части гидрослюдистых кор выветривания линейного типа. Гидролиз биотитов осуществлялся зонально. Интенсивность вермикулитизации убывает от осевой части трещинной зоны. Отношение мощности полосы продольного просачивания вод к мощности продуктов боковой фильтрации определяется как $(7 \div 8):1$. Глубина и мощность вермикулитовых зон зависит от ширины трещинного пояса на одинаковой глубине. Таким образом, в керне беспорядочно перемежаются гидробиотиты с разной степенью гидролиза, чем, в частности, и объясняется высокое значение содержаний неспучивающегося остатка, в состав которого входит и более поздние монтмориллониты. Сравнительно крупнозернистый фракционный состав сырья /в сочетании с изло-

женными особенностями его строения и развития) не позволяет с достаточной эффективностью использовать его в промышленности строительных материалов в качестве легкого наполнителя.

В корях выветривания среднепобужской группы серпентинитов содержатся промышленные запасы никеля. Месторождение этих руд в настоящее время подготовлено к эксплуатации открытым способом. Это дает возможность попутно извлекать вермикулит. Как уже отмечалось, вермикулиты и гидробиотиты из среднепобужских серпентинитов обладают весьма умеренными качествами легкого наполнителя. Однако возможности этого сырья не исчерпываются традиционными областями применения вермикулита. Гидрослюды из среднепобужских серпентинитов располагают довольно широким набором красивых расцветок. Крупно- и среднечешуйчатые разновидности часто окрашены в сине-зеленый, ультрамариновый, травяно-зеленый, темно-зеленый цвета. Серебристый блеск усиливается после отжига и улучшает декоративные качества материала. Вспучивающиеся гидрослюды Среднего Побужья можно использовать для создания декоративных штукатурок внутренних помещений общественных зданий.

ВЕРМИКУЛИТЫ ПРИДНЕПРОВЬЯ

Вермикулитоносность приднепровской части Украинского щита мало изучена. Ревизионно-поисковыми работами, проведенными в 1965-1968 гг. трестом "Днепрогеология", выявлены небольшие участки, где вермикулитовые залежи вскрыты эрозией. Общегеологические предпосылки не противоречат представлению о том, что небольшие вермикулитопроявления являются лишь незначительной частью запасов вспучивающихся гидрослюд, оказавшихся в зоне современной денудации Приднепровья. Намечено два возможных типа продуктивного ослюденения. Один из них связан с мелкими, цепочкообразно расположенными телами глубоко измененных гипербазитов; другой — с метасоматозом в краевых частях и в зонах внутренних дислокаций более крупных массивов того же состава. Характеристика состава и технических свойств сырья приводится только для Волнянского участка (б.Кудинова), гидрослюдистая зона которого частично вскрыта эрозией.

Гидрослюды, вскрытые в бассейне Волнянки канавами, представлены зеленым и темно-зеленым вермикулитом с $d/n = 14,55 -$

14,60 Å. Иногда встречаются смешаннослойные образования, в которых перемежаются гидробиотит с 30-50% вермикулитовых прослоек и вермикулит. Оба минерала правильно переслоены, характеризуются целночисленной серией соответствующих базальных отражений. В части проб отмечается беспорядочная смесь вермикулита и хлорита. Очень часто содержится незначительная примесь талька.

Вторичные изменения в этих вермикулитах связаны с монтмориллонитизацией. Начальные стадии этого процесса отмечены в зеленых вермикулитах с высокой способностью к вспучиванию. Отдельные чешуйки, окрашенные в блеклый зеленый цвет с легкой буроватой побелостью, представляют собой смесь вермикулита и монтмориллонита. Обе фазы образуют смешаннослойные кристаллы с переслаивающимися вермикулитом и монтмориллонитом.

На рис. 49 изображены кривые динамического расширения вермикулитов этого участка, которые в разной степени замещены монтмориллонитом. Скорость подъема температуры 30°C в минуту. Кривая динамического расширения 1 (рис. 49) соответствует неизменному темно-зеленому вермикулиту. Рентгенограмма последнего содержит серию базальных отражений, кратных $d/n = 14,25/6,99 \text{ \AA}$; $4,70 \text{ \AA}$; $2,85 \text{ \AA}$; $2,04 \text{ \AA}$. Постоянен весьма слабый рефлекс $\sim 9,8 \text{ \AA}$, связанный, видимо, с небольшой примесью талька. На рентгенограмме устанавливаются два низкотемпературных эндотермических эффекта: в области $150-170^{\circ}\text{C}$ и 250°C . Сильный эндотермический эффект при $T \sim 410^{\circ}\text{C}$ также связан с дегидратацией вермикулитовой межслоевой области. Как видно, минерал практически лишен примесей монтмориллонита. Кривая 2 соответствует смешаннослойному образованию вермикулит - монтмориллонит. В монтмориллоните при насыщении глицерином обнаруживается целночисленная серия базальных рефлексов, кратных $d/n = 17,5 \text{ \AA}$. Отражения его более слабые, чем у вермикулита.

Кривая 3 получена при нагревании смеси монтмориллонита и вермикулита. Слюдоподобная масса окрашена в буровато-желтый цвет. "Ступенька" на кривых динамического расширения связана с потерей межслоевой воды в монтмориллоните, так как отражений, соответствующих гидробиотиту, дифрактограммы не содержат. На термограммах наблюдаются эндотермические эффекты в области $160-200^{\circ}\text{C}$, которые в равной мере могут принадлежать и вермикулиту, и монтмориллониту. С последним, по-видимому, связаны эндотермические эффекты при $T = 610$ и 835°C , отвечающие удалению ОН-групп и окончательному разрушению структуры. Базальные отражения у вермикулита на дифрактограммах менее интенсивны, чем у монтмориллонитовой фазы (после насыщения образца глицерином).

Кривая 4 отражает динамическое расширение гидробиотита, частично замещенного монтмориллонитом. На рентгенограмме свежего гидробиотита отражается переслаивание вермикулита и гидробиотита с 30-50% вермикулитовых прослоек. В частично замещенном образце (после насыщения его глицерином) отражения, кратные $d/n = 14,4 \text{ \AA}$, сменялись на рефлексы типа $17,5 \text{ \AA}$, т.е. вермикулитовые слои заместились монтмориллонитом. Гидробиотитовые прослои остались практически неизменными.

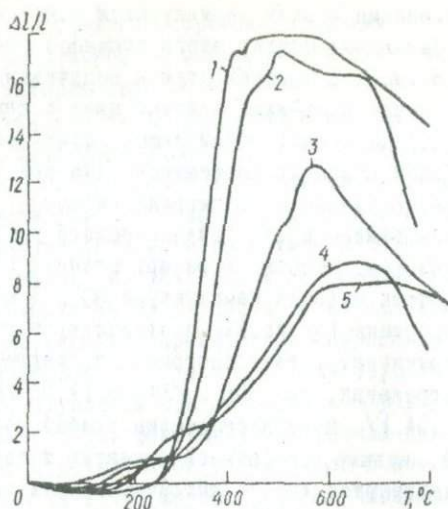


Рис. 49. Зависимость динамического расширения вермикулитов Волнянского участка от температуры нагрева: 1 — неизменный темно-зеленый вермикулит; 2 — смешаннослойное образование вермикулит — монтмориллонит; 3 — смесь вермикулита и монтмориллонита; 4 — гидробиотит, частично замещенный монтмориллонитом; 5 — гидробиотит из каолинизированного гнейса.

Кривая 5 снята с чешуйки гидробиотита из каолинизированных вмещающих гнейсов. Гидробиотит на рентгенограммах дает две серии отражений, кратных $d/n = 10 \text{ \AA} / (9,98 \text{ \AA}; 3,32 \text{ \AA}; 2,52 \text{ \AA}; 2,04 \text{ \AA})$ и $d/n = 24 \text{ \AA} / (22,9 \text{ \AA}; 11,7 \text{ \AA}; 7,7 \text{ \AA})$. Сильные базальные рефлексы $7,12 \text{ \AA}$ и $3,56 \text{ \AA}$ вызваны существенным содержанием каолинита.

Кривые 1-5 на рис. 50 отражают способность к вспучиванию чешуек площадью около 4 мм^2 , характеризующих преобладающую часть фракции 2-5 мм из проб с различной степенью изменения.

Выводы по результатам измерений.

1. Начальные стадии монтмориллонитизации не влияют на свойства вермикулита. Однако отжиг этого сырья следует производить при температурах, не превышающих $700-720^\circ\text{C}$, чтобы избежать значительного уменьшения насыпного объемного веса вспученного материала за счет усадки.

2. Гидробиотиты довольно устойчивы при замещении сопутствующих им вермикулитов монтмориллонитом. Вероятность замещения гидробиотита этим минералом понижается со степенью гидратации исходной слюды. Чешуйчатый агрегат гидрослюд, замещенный на 15-20% монтмориллонитом, сохраняет почти полностью свойства, связанные с пористостью, возникшей при вспучивании.

3. В пробе (кривая 4, рис. 49) содержится 25-30% монтмориллонита. По-видимому, эта концентрация вторичной примеси предельна. При более высоком содержании новообразованных глинистых минералов сырье не представляет практического интереса.

4. Гидрослюды из сильно каолинизированных гнейсов переполнены каолинитом и характеризуются невысоким коэффициентом вспучивания. Участки гнейсов, обогащенные биотитом, целесообразно исключать из промышленного контура месторождения.

Одна из наиболее интересных в промышленном отношении гидрослюдистых зон вскрыта канавой в 1970 г. /ИГФМ АН УССР/. Образцы из вермикулитоносных линз и гнезд объединены в общую пробу, из которой был получен концентрат вспучивающихся гидрослюд. Дальнейшие работы показали, что в качественном отношении проба дает достаточное представление о свойствах сырья на участке. Теплоизолирующие свойства этой пробы представлены в табл. 21. В пробе содержалось значительное количество средне- и крупночешуйчатого вермикулита (5-10 мм и более). Однако в процессе обогащения эти выделения, представленные гидробиотитом с 30-50% вермикулитовых прослоек, измельчались. Средний гранулометрический состав концентрата вспученных гидрослюд по фракциям: 2-1 мм - 25,7%; 1-0,5 мм - 24,2%; 0,5-0,25 мм - 15,6%; 0,25-0,1 мм - 15,6%; мельче 0,1 мм - 11,6%. Потеря веса при прокаливании перечисленных фракций отражена на рис. 50. Обособляются две группы кривых потери веса, отвечающие фракциям 0,5-2 мм и < 0,1-0,25 мм (преобладают пылевидные продукты).

Первая из названных групп кривых отражает свойства правильно переслоенных гидробиотитов и вермикулитов, на дифрактограммах которых лишь изредка встречаются слабые отражения, соответствующие глинистым минералам. Некоторая часть материала фракций 0-0,25 мм представлена такими же гидрослюдами. Они, по-видимому, являются продуктами измельчения более крупных чешуек. Преобладающая масса образована смесью вермикулита, монтмориллонита и каолинита. Очевидно, что весьма мелкие и пылевидные компоненты гидрослюдистых агрегатов месторождения, в отличие от более крупночешуйчатых образований, легко замещаются глинистыми минералами. Таким образом, при подготовке вспученного материала к промышленному использованию (вермикулито-керамическая облицовка печей, легкие наполнители и прочее) эти фракции полезно извлечь. Наличие их заметно влияет на технические свойства сырья. Пылевидные отходы концентрата, как отмечалось выше, успешно используются при изготовлении строительно-керамических изделий как добавка, понижающая температуру плавления полевосплатовой "муки".

Т а б л и ц а 21

Коэффициент теплопроводности различных фракций
 волнянских гидрослюд, $\frac{\text{ккал}}{\text{м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}}$

Фракция, мм	Температура, °С				γ , кг/м ³
	18-22	26-29	32-36	77	
1-2	0,060	0,058	0,065	0,071	195
0,5-1	0,070	0,069	0,063	0,077	240
0,25-0,5	0,069	0,071	0,076	0,077	280
0,1-0,25	0,074	0,077	0,085	0,074	292
0,1	0,116	0,107	0,111	0,115	420

П р и м е ч а н и е. Толщина измеренного слоя 3,0-5,0 см.

Рассмотренное вермикулитопоявление представляет собой зону, насыщенную небольшими линзо- и пластообразными телами ослюденелых гипербазитов, развитых на большом удалении от крупных ультраосновных интрузий. Другим не менее важным промышленным типом вермикулитовых месторождений УССР являются пояса биотитизированных отторженцев, окаймляющих массивы ультраосновных пород. Эти продуктивные образования, по-видимому, связаны с тангенциальными дизъюнктивами, сопровождающими складки высоких порядков в тех случаях, когда в полосе пликативных напряжений задегает крупное неслоистое тело. В краевых его частях возникают зоны окорлуповатых трещин, разделяющих породу на чешуевидные блоки, которые под влиянием одной из составляющих стресса перемещаются в определенном порядке относительно друг друга, вклиниваясь в конкордантные трещины и раздвигая их. В случае серпентинитов, пород довольно пластичных, получаются притирания поверхностей и естественное распадение чешуевидных отторженцев на более мелкие линзочки. Примером вермикулитоносных тел, структура которых образовалась при скалывании и пластических перемещениях, могут служить залежи, расположенные близ г.Славгорода.

Вермикулиты этого района генетически и пространственно связаны с серией будин ультраосновного состава, окружающих Славгородский массив глубоко измененных дунитов и перидотитов. Продукты метаморфизма гипербазитов представлены серпентинитами, тальковым камнем, тремолит-серпентиновыми и родственными им породами. Петрографические особенности массива и окаймляющих его будин, испытавших силификацию и щелочной метасоматоз во многом сходны. Продуктивные тела пространственно и генетически не связаны с гранитоидами и пегматитами, развитыми близ Славгорода.

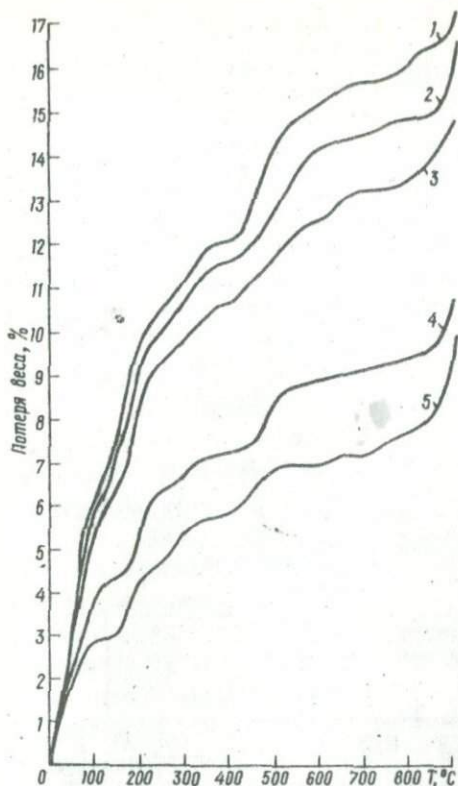


Рис. 50. Зависимость потери веса вермикулитов от температуры нагрева (Волнянский участок).
 Фракции: 1 - 2-1 мм;
 2 - 1-0,5 мм; 3 - 0,5-0,25 мм; 4 - 0,25-0,1 мм;
 5 - 0,1 мм.

По профилям поисковых скважин на западном и восточном флангах установлено субширотное простирание залежи протяженностью около 1 км. На центральном участке вермикулитопоявления пробурено всего две скважины (на никель), в которых вермикулит не регистрировался. Северная и южная границы месторождения, особенно в центральной его части, не оконтурены. Между тем, в 150 м к югу от восточного фланга скв.20 вскрыты продуктивные породы.

Вермикулитопоявление представляет собой серию сближенных кулисообразно расположенных тел. "Рудные" тела ориентированы согласно мелкой складчатости и контролируются складками высоких порядков.

Продуктивная вермикулитизация прослеживается по скважинам до глубины 50 м и более. Бурение до глубин 50 - 70 м не вскрыло зоны перехода к слабо гидратированным биотитам. Замещение вермикулита монтмориллонитом связано с маломощными трещинами, носит эпизодический характер и не влияет на качество сырья, представленного вермикулитом и, в меньшей степени, гидробиотитом. Последний развит около калишпатовых прожилков, иногда встречается на

Т а б л и ц а 22

Фракционный состав славгородских вермикулитов /скв.668/, %

Глубина, м	ρ , кг/м ³	Фракция, мм		
		1 - 3	1 - 0,2	0,07
28-30	260	23,4	65,0	11,6
32-34	200	13,7	73,2	3,1
36-37	245	20,0	71,8	8,2
36-37	304	17,6	76,2	4,2
41	215	-	96,8	3,2
42-46	268	31,6	59,7	9,7

Т а б л и ц а 23

Коэффициенты теплопроводности славгородских вермикулитов
до отсева пылевидной фракции, $\frac{\text{ккал}}{\text{м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}}$

Номер пробы	Температура, °С						ρ , кг/м ³
	28	36	43	50	72	100	
667/4	0,054	0,052	0,059	0,062	0,070	0,070	274
679/4	0,062	0,062	0,064	0,066	0,066	0,064	220
671/3	0,050	0,056	0,055	0,062	0,065	0,065	254
668/3	0,065	0,067	0,069	0,070	0,072	0,072	260
668/4	0,058	0,052	0,054	0,054	0,069	0,069	200

глубине 60 - 70 м. Насыпной объемный вес вспученной обогащенной массы изменяется от 200 до 340 кг/м³ в зависимости от содержания пылевидных продуктов. Степень гидратации и окисления вермикулита и родственных ему минералов почти постоянна: FeO 0,83 - 2,11%; Fe₂O₃ 2,67 - 4,24; H₂O⁻ 1 - 2%; п.п.п. 11,12 - 12,07%.

На дилатограммах вермикулиты одной из наиболее характерных для данного участка скважин (668) практически не различаются по способности к вспучиванию. Однако значения насыпного объемного веса изменяются от 200 до 260 кг/м³, что, по нашим данным, связано с фракционным составом, в частности с содержанием пылевидной фракции (табл.22). В гидробиттах, по сравнению с вермикулитами, после обогащения пылевидной фракции становится меньше, что связано с их более высокой механической прочностью.

В Институте технической теплофизики АН УССР были определены коэффициенты теплопроводности славгородских вермикулитов (табл. 23).

Коэффициенты теплопроводности в данном случае не зависят от колебаний насыпного объемного веса. Наибольшее значение имеет содержание пылевидной фракции, высокая концентрация которой снижает теплозащитные свойства материала. В целом изученные вермикулиты характеризуются теплозащитными свойствами, не уступающими по значениям λ "рудам" известных месторождений СССР. Так, например, при исследовании теплозащитных свойств славгородских вермикулитов при $T = 400 \div 800^{\circ}\text{C}$ оказалось, что λ в них ниже, чем в крупночешуйчатых ковдорских, которые утрачивают теплоизоляционные свойства уже при $T = 700 \div 770^{\circ}\text{C}$. Еще более высокие значения λ известны для образцов Потанинского месторождения на Урале ($\lambda = 0,30 \div 0,34$ ккал/м·час·град). Коэффициенты теплопроводности славгородских вермикулитов в аналогичных условиях составляют $0,15 - 0,17$ ккал/м·час·град, что является показателем очень высоких теплозащитных качеств этого вспученного материала. Вермикулитовые тела, вскрытые при бурении в 1972 г. близ б.Шатохина, представляют собой часть более крупного месторождения, скрытого под наносами. Продуктивные образования, по-видимому, продолжают в направлении южной группы тел талькодержащих пород, разбуренных ранее. Окрестности Славгородского массива характеризуются как район, в котором локализируются промышленные запасы вермикулита.

Вермикулиты указанного региона отличаются хорошими промышленными качествами и могут найти применение в различных отраслях народного хозяйства, в частности в металлургии и промышленности строительных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На Ущ выделены три провинции вермикулитоносных ультраосновных пород, различающихся положением биотитизации при метаморфизме: а/ Приазовская, где биотитовые зоны связаны с домигматитовым метаморфизмом; б/ Приднепровская, в которой различаются досерпентиновые магnezияльные слюды и железисто-глиноземистые биотиты, связанные с силификацией при формировании гнейсов; в/ Побужская, продуктивные породы которой содержат вермикулит на "флогопитовой основе", частично замещенный монтмориллонитом.

2. Гидробиотит-вермикулитовые месторождения Ущ генетически связаны с основными и ультраосновными породами, а также с высокоглиноземистыми сланцеподобными гнейсами. Месторождения Ущ относятся к продуктам выветривания биотитсодержащих метаморфических пород, а корообразование на этих породах является главным условием появления вермикулита. Вермикулитовые коры выветривания приурочены к линейным приповерхностным трещинным участкам, связанным с дизъюнктивными нарушениями.

3. Прогнозная оценка вермикулитоносности Ущ тесно связана с особенностями локализации и масштабами развития биотитсодержащих пород, а также с составами исходных слюд. Текстурно-структурные особенности метаморфических пород, являющихся продуктивными толщами, изменяются от тонко- до мелкозернистых и в пределах Ущ предопределяют мелкозернистые сорта гидробиотит-вермикулитового сырья.

4. На масштабы продуктивной слюдоносности граниты влияния не оказывают, она контролируется зонами реакционных взаимоотношений основных и ультраосновных пород с гнейсовыми комплексами. Поэтому успешными поиски будут там, где сильно проявленная складчатость обусловила будинач и другие виды механического измельчения основных и ультраосновных пород. Более значительные по размерам массивы, в которых слабо отражены процессы складкообразования, мало интересны с точки зрения вермикулитоносности.

5. Основные породы, сопровождающие гипербазиты Приазовья, не могут служить потенциальным источником сырья, ибо биотитизация проявилась лишь в редких, наиболее железистых телах подобных пород. Наиболее магnezияльные биотиты развиваются в местах соприкосновения массивов ультраосновных пород с породами чарнокитового комплекса /Побужье/; железистые разновидности слюд приурочены к пегматитам мигматитовых комплексов, возникших в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций /Приднепровье и Приазовье/. Высокоглиноземистые биотиты локализируются в ультраосновных породах, главные минералы которых замещены тремолитом и актинолитом /Приднепровье, Приазовье и Побужье/.

6. Выявлены такие факторы природной гидратации на Ущ, как наличие в основных и ультраосновных массивах мелких крутопадающих трещин, вдоль которых осуществляется наиболее активная вермикулитизация; влияние окислительных реакций на структуру гидрослюд; зависимость геохимического профиля выветривания от состава продуктивных пород и исходных биотитов.

7. Состав и свойства вермикулитов и гидробиотитов УЩ связаны с химизмом исходных биотитов. Различия в составе и степени гидрофильности возрастают с повышением концентрации Al и Mg в октаэдрических слоях исходных слюд. Наиболее качественными являются вермикулиты из гипербазитов. Они образовались за счет биотитов антит-флогопитовой серии, а не биотитов, обогащенных истонит-сидерофилитовым компонентом.

8. Вес вспученного материала зависит в значительной мере от соотношения Mg/Fe в октаэдрических слоях гидрослюд. В процессе развития вермикулитоносных кор выветривания на кислых породах с высоким содержанием Al_2O_3 магний мигрирует из октаэдрических слоев новообразованных гидробиотитов. При любой способности к вспучиванию от сырья в глиноземистых гнейсах трудно ожидать низких значений насыпного объемного веса. При выветривании амфиболитов отношение Mg/Fe в исходных биотитах и продуктах их гидролиза с учетом окислительной реакции остается почти неизменным за счет значительных концентраций Mg^{2+} в природном фильтрате. Заметное увеличение концентрации Mg в октаэдрических слоях гидрослюд наблюдается при выветривании ультраосновных пород, где его активность в фильтрующих растворах была настолько высокой, что магниевые исходные биотиты в процессе гидролиза накапливали этот элемент не только в межслоевой области, но и в октаэдрических слоях.

9. Проведено сравнительное изучение вермикулитов и гидробиотитов как теплоизоляционных материалов в металлургии и установлено, что малочувствительные разности сырья, характерные для УЩ, по сравнению с ковдорскими, потанинскими и иными вермикулитами и гидробиотитами СССР, более пригодны в металлургии, потому что характеризуются хорошими устойчивыми теплофизическими качествами, ровным слоем ложится на "зеркало" металла, дают меньше шлака и служат надежным теплоизолятором в смеси с пылеватым графитом.

10. Установлено, что с интенсивностью гидратации понижается механическая прочность вспученного материала. Накопление измельченных продуктов (пылевидной фракции) происходит в процессе обогащения и операций по подготовке материала для испытаний. Заметное содержание пылевидных продуктов ухудшает тепло- и звукоизолирующие свойства сырья. Удаление этих фракций резко (на 15-30%) снижает значение насыпного объемного веса и улучшает все остальные механические параметры.

11. Украинский щит является важным регионом, перспективным с точки зрения вермикулитовой промышленности. Главные его провинции - Приднепровская и Приазовская - расположены в районах с высокой концентрацией промышленных, главным образом металлургических, предприятий, многие из которых могут стать потребителями местного вермикулит-гидробиотитового сырья. Кроме того, это сырье вполне пригодно для использования во многих отраслях строительной промышленности: для изготовления пористого кирпича, термостойких и звукоизолирующих ограждающих конструкций и многих керамико-вермикулитовых изделий. Пылевидные отходы вермикулитового сырья могут использоваться в качестве присыпки толевых листов и др.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев А.П. Минералогическая характеристика вермикулита Ковдорского месторождения и некоторые вопросы его генезиса. - В кн.: Материалы совещания по проблеме вермикулита. Апатиты. Изд-во Кольского фил. АН СССР, 1968.
- Афанасьев А.П., Атаманов А.А. Опыт систематики вермикулитовых месторождений и некоторые задачи дальнейших исследований. - В кн.: Исследование и применение вермикулита. Л., "Наука", 1969.
- Ахтямов Я.А. и др. Повышение качества вспученного вермикулита при пофракционном обжиге сырья. - В кн.: Строительные материалы и бетоны, вып. 2. Челябинск, 1967.
- Бобров Б.С., Горбатов Ю.Е., Эпельбаум М.Б. Изучение рентгенографическим методом характера расслоения вермикулитов при нагревании. - В кн.: Вермикулит. М., Стройиздат, 1965.
- Богатиков О.А. Петрография и петрология габбро-сиенитовых комплексов Алтай-Саянской складчатой области. М., "Наука", 1966.
- Борзун В.М. Геолого-промышленная оценка месторождений нерудного сырья. М., "Недра", 1971.
- Боровиков П.П. Сырьевая база вермикулитовой промышленности в СССР и классификация месторождений вермикулита. - В кн.: Исследование и применение вермикулита. Л., "Наука", 1969.
- Безбородько М.І. Петрогенезис і петрогенетична карта Української кристалічної смуги. Київ, Вид-во АН УРСР, 1935.
- Винклер Г. Генезис метаморфических пород. М., "Мир", 1969.
- Виноградов А.П. и др. Возраст докембрийских пород Украины. - Геохимия, 1957, № 5.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесие. М., "Мир", 1968.
- Гладкий В.Н. Порфировидные граниты Каменных Моги́л и Екатеринбургской Приазовья. - В кн.: Геология СССР, т.У. М., 1958.
- Гойжевский А.А. О периодах формирования коры выветривания на юго-востоке Украины. - В кн.: Коры выветривания на территории УССР, ч.І. Киев, "Наукова думка", 1971.
- Горшников Б.И., Юрьев Л.Д. Гранитоидные породы Западного Приазовья. - В кн.: Гранитоидные породы Приазовья. К., "Наукова думка", 1964.
- Горшников Б.И., Юрьев Л.Д. О кордиерит-полиамфиболовых и антофилит-кордиеритовых породах Северного Криворожья. - ДАН СССР, 1965, т.163, № 3.
- Гринд Д.Х., Рингвуд А.Е. Экспериментальное изучение перехода габбро в эглогит и применение результатов этого изучения в петрологии. М., "Мир", 1968.
- Груба В.И. Методика проведения поисково-разведочных и лабораторных работ на вермикулит в Приазовье. - В кн.: Материалы совещания по проблеме вермикулита. Апатиты. Изд-во Кольского фил. АН СССР, 1968.

- Г р у б а В.И., Г о г о л ь Л.П., Л ь в о в а И.А. К геологической характеристике проявления вермикулита в Приазовье. - В кн.: Исследование и применение вермикулита. Л., "Наука", 1969.
- Д и р У.А., Х а у и Р.А., Дж. З у с м а н. Породообразующие минералы, т.2. М., "Мир", 1965.
- Д у б е н е ц к и й К.Н., П о ж н и н А.П. Вермикулит. Л., Изд-во литературы по строительству, 1971.
- Д ь я к о н о в Ю.С. Рентгенографическое определение смешаннослойных минералов /гидробиотитов/, промежуточных между биотитом и вермикулитом. - Рентгенография минерального сырья. 1964, № 4.
- З а к р у т к и н В.В. Сравнительная характеристика амфиболов из пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Анабарского щита. - Геология и геофизика, 1961, № 9.
- К е н е д и Д.В. Равновесие между летучими и окислами железа в изверженных породах. - В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М., ИЛ, 1950.
- К о н д р а ч у к В.Ю. Некоторые вопросы изучения древних кор выветривания Украины. - В кн.: Кора выветривания на территории Украинского щита, ч.1. Киев, "Наукова думка", 1971.
- К о р ж и н с к и й Д.С. Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералобразовании. - Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 3.
- К о р и к о в с к и й С.П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. М., "Наука", 1967.
- Л е б е д е в Ю.С. Минералогия и генезис коры выветривания гипербазитов Среднего Побужья. Киев, "Наукова думка", 1965.
- Л у т ц Б.Г. Петрология гранулитовой фации Анабарского массива. М., "Наука", 1964.
- М а р а к у ш е в А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., "Наука", 1965.
- М а р а к у ш е в А.А. Влияние температуры на состав биотита в метаморфических породах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 7.
- М а р а к у ш е в А.А. Влияние температуры и давления на равновесия ортопироксен-клинопироксен и ортопироксен-оливин. - В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М., "Наука", 1968а.
- М а р а к у ш е в А.А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., "Наука", 1968б.
- М а р а к у ш е в А.А., Т а р а р и н И.А., З а л и щ а к Б.Л. Минеральные фации кислотности-щелочности гранитоидов, бедных кальцием. - В кн.: Минеральные фации и их рудоносность. М., "Наука", 1966.
- М е з о н Б. Окисление и восстановление в геохимии. - В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М., ИЛ., 1950.
- М и л о Ж. Геология глин. М., "Недра", 1968.
- Н и к и т и н а А.П. Никелевый вермикулит из коры выветривания Украины. - В кн.: Кора выветривания, т.2. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- П о в а р е н н ы х А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, "Наукова думка", 1966.
- П о л о в и н к и н а Ю.Ир. Украинский Кристаллический массив. - В кн.: Геологическое строение СССР, ч.П. М., Госгеолтехиздат, 1958.
- П е д р о Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., "Мир", 1971.

- Перчук Л.Д. Влияние температуры и давления на равновесия природных железо-магнезиальных минералов. - Изв.АН СССР, серия геол., 1968, № 5.
- Перчук Л.Д. Равновесия порообразующих минералов. М., "Наука", 1970.
- Петров В.П., Токумаков П.П. Генезис, состав и свойства вермикулита. - В кн.: Материалы совещания по проблеме вермикулита. Апатиты, Изд-во Кольского фил. АН СССР, 1963.
- Польшин Э.В., Матяш И.В., Тепикин В.Е., Иванецкий В.П. Эффект Мессбауэра на ядрах биотите. - Кристаллография, 1972, 17, вып.2.
- Роби П.А. Термодинамические свойства минералов. - В кн.: Справочник физических констант горных пород. М., "Мир", 1963.
- Семеновко Н.П. Магматическая деятельность на территории равнинной части УССР. - В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Сиростан Р.И., Орса В.И., Щербак Н.П. Анализ состава сосуществующих биотитов и роговых обманок в породах Украинского щита. - Геол. журн., 1965, т.25, вып.3.
- Смирнов В.И. Геологические основы поисков и разведки рудных месторождений. М., Изд-во МГУ, 1954.
- Соболев В.С. Введение в минералогия силикатов. Львов, Изд-во ЛГУ, 1956.
- Соболев В.С. и др. Фации метаморфизма. М., "Недра", 1970.
- Солонинко И.С., Явленов Е.М., Туркевич Г.И. Некоторые данные о распространении и качестве вермикулитов Украинской ССР. - В кн.: Материалы совещания по проблемам вермикулита. Апатиты, Кольский фил. АН СССР, 1963.
- Судовиков Н.Г. Региональный метаморфизм и некоторые вопросы петрологии. Л., "Наука", 1964.
- Танатар-Бараш Э.И., Дудник Н.Ф. Минералогическо-геохимические исследования ультраосновных пород Приазовья и связанных с ними проявлений антофиллит-асбеста. - В кн.: Геология и рудоносность юга Украины. Изд-во Днепр. гос. ун-та, НИИГ, вып.1, 1968.
- Тернер Ф.Д. Эволюция метаморфических пород. М., ИЛ, 1956.
- Токумаков П.П. Некоторые данные о зависимости состава и свойств магнезиально-железистых слюд от степени их гидратации. - В кн.: Физико-химические исследования гидрослюд. Челябинск, Изд. УралНИИсромпрокт, 1965.
- Туркевич Г.И. Вермикулиты Украинского щита, Киев, "Наукова думка", 1971.
- Уокер Г.В. Вермикулит и некоторые родственные ему минералы со смешанными слоями. - В кн.: Рентгеновские методы определения минералов глин. М., ИЛ, 1955.
- Уонс Д.Р., Эйгстер Х.П. Биотиты ряда флогопит $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ - анит $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$. - В кн.: Вопросы геологии и минералогии слюд. М., "Мир", 1966.
- Усенко И.С. Основные и ультраосновные породы бассейна р.Южный Буг. Киев, Изд-во АН УССР, 1958.
- Усенко И.С. Основные породы Западного Приазовья. Киев, "Наукова думка", 1960.
- Усенко И.С., Есипчук К.Е., Цуканов В.А. Архейские геологические формации Приазовья. - ДАН УССР, 1971, № 8.
- Усенко И.С., Щербачков И.Б., Заяц А.П. Биотиты докембрия. Киев, "Наукова думка", 1972.
- Фай Ф.У. Введение в геохимию твердого тела. М., "Мир", 1967.
- Фостер М.Д. Отношение зарядов в диоктаэдрических и триоктаэдрических слюдах. - В кн.: Вопросы геологии и минералогии слюд. М., "Мир", 1965.

- Х в о с т е н к о в С.И., П е р л и н а Г.А. Исследование ориентированных кристаллов вермикулита и гидрофлогопита методом электродиализа. - В кн.: Геология, свойства и применение вермикулита. М.-Л., "Наука", 1967.
- Х м а р у к Т.Г., Щ е р б а к о в И.Б. Чарнокіти Західного Приазов'я. - Геол. журн., 1965, т. 25, вип. 5.
- Х м а р у к Т.Г., Щ е р б а к о в И.Б. Критерии расчленения основных пород чарнокитовой формации Украинского дита. - Геол. журн., 1970, т. 30, вип. 2.
- Э й н о р О.Л., Е с и л ч у к К.Е., Ц у к а н о в В.А. Геологическое строение Западного Приазовья. Киев, "Наукова думка", 1971.
- Э л ь я н о в М.Д., Д о д а т к о А.Д. Обзор изученности коры выветривания кристаллических пород Украинского дита. - В кн.: Кора выветривания на территории УССР, ч.1. Киев, "Наукова думка", 1971.
- Я к о в л е в Б.Г., К а р п е н к о А.А. О влиянии реакции окисления на распределение зарядов и структуру биотитов УЖШ в процессе их гидролиза. - ДАН УССР, серия Б., 1972, № 8.
- Я к о в л е в Б.Г. О поведении лития в процессе гидратации биотитов Среднего Побужья. - ДАН УССР, серия Б., 1971, № 2.
- Я к о в л е в Б.Г., Х м а р у к Т.Г. Про умови утворення основного гранулітового комплексу Приазов'я. - ДАН УРСР, 1972, № 2.
- B a r s h a d I. a.o. Oxidation of ferrous iron in vermiculite and biotite alters fixation and replaceability of potassium. - Science, 1968, 162.
- B a r s h a d I. The effect of the interlayer cations of the expansion of the mica type of crystal lattice. - Amer. Mineral., 1950, v. 35, 3-4.
- B a s s e t W.A. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. - Bull. Geol. Am., 1960, 71, 4.
- B o y d F.R. - Experimental study of the calciferous amphiboles. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1955, v. 66, N 12.
- F a r m e r V.C. a.o. Evidence for loss of protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites. - Min. Mag., 1971, v. 38, 294.
- F r i p i a t J.L. a.o. Study of dehydration of montmorillonite and vermiculite by infrared spectroscopy. - J. Phys. Chem., 1960, 64, 9.
- G i l b e r t Ch. M. Synthesis and stability relations of the hornblende-ferropargasite. - Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 1965, N 82.
- G i l b e r t Ch.M. Synthesis and stability of the hornblende ferropargasite. - Amer. J. Sci., 1966, v. 264, N 9.
- H ä g g s t r ö m L. a.o. Mössbauer study of iron-rich biotites. - Chem. Phys. Letters, 1969, 4, 3.
- H o g a r t h D.D. a.o. Biabsorption Mössbauer spectra and investigation of five phlogopite samples from Quabec. - Can. Miner., 1970, 10, 4.
- H o o g C.S., M e a d s R.E. The Mössbauer spectra of several micas and related minerals. - Min. Mag., 1970, v. 37.
- R i c e C.M., W i l l i a m s J.M.A. Mössbauer study of biotite weathering. - Min. Mag., 1969, v. 37.
- R o y R., R o m o L.A. Weathering studies. I. New data of vermiculite. - Journ. Geol., 1957, v. 65, 6.
- S h i r o z u H., B a i l e y S.W. Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. - Amer. Mineral, 1966, v. 51, 7.
- W e a v e r C.v. The effects and geologic significance of potassium "fixation" by expandable clay minerals derived from muscovite, biotite, chlorite, and volcanic material. - Amer. Mineral, 1958, v. 43. 9-10.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Гранитоиды и их взаимоотношения с продук- тивными биотитсодержащими породами	5
Глава 2. Геологическое строение и метаморфизм вермикулитоносных пород	13
Глава 3. Вермикулитоносные коры выветривания	50
Глава 4. Геохимические условия образования верми- кулитоносных кор выветривания	79
Глава 5. Структурные особенности вермикулитов и гидробиотитов Украинского щита	90
Глава 6. Характеристика вермикулитовых ресурсов УССР	106
Заключение	134
Литература	136

Яковлев Борис Гаврилович,
Карпенко Алла Александровна

ВЕРМИКУЛИТЫ И ГИДРОБИОТИТЫ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Печатается по постановлению ученого совета
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор С.А.Свердлова
Художественный редактор И.П.Савицкая
Оформление художника С.И.Волика
Технические редакторы Р.Э.Хазирова, И.М.Баяджиева
Корректор С.В.Лисицына

БФ 07373. Подписано в печать 21.У 1976 г. Формат 60x90 1/16.
Бумага офс. № 2. Усл.печ.л. 8,75. Учетно-изд.л. 8,02.
Тираж 600 экз. Зак. № 6-486 Изд. № 93. Цена 81 коп.

Издательство "Наукова думка", 252601, Киев-601, ГСП, ул.Репина,3.
Киевская книжная типография научной книги республиканского произ-
водственного объединения "Полиграфкнига" Госкомиздата УССР,
252004, Киев-4, ул.Репина, 4.

81 коп.

1907

«НАУКОВА ДУМКА»