

В. И. ПАВЛИШИН, С. И. ХВОСТЕНКОВ, В. П. МАКОВЧУК,
Л. Л. ШАНДРИК

О РОЛИ ОРИЕНТИРОВКИ КРИСТАЛЛОВ И ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ В ПРЕВРАЩЕНИИ ФЛОГОПИТА В ВЕРМИКУЛИТ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 9 IX 1970)

В коре выветривания Ковдорского флогопит-вермикулитового месторождения на одном горизонте встречаются флогопиты с различной степенью гидратации. Особенно резкая картина в этом смысле установлена в образцах, отличающихся ориентировкой и размерами индивидов. Так, не большие изометрического облика кристаллы (0,2—2,0 см по [001]), скомпанованные в сростки (так называемые слюдиты) с беспорядочной ориентировкой индивидов, гидратированы меньше, чем рядом находящиеся сравнительно крупные монокристаллы флогопита (10—30 см вдоль [002]). Из дифрактограмм образцов (рис. 1) видно, что в первых содержание вермикулита составляет около 10%, а во вторых превышает 40%. Общий характер дифракционных картин показывает, что в обоих образцах вермикулитовая и слюдяная фазы образуют обособленные блоки, взаимоотношение которых в первом приближении можно трактовать как механическую смесь. Признаки упорядоченного чередования 10,1- и 14,1 Å-слоев отсутствуют.

Первоначально предполагалось, что причина неодинаковой гидратации описываемых гидрофлогопитов связана с различием в их химическом составе. Из наблюдений в природе подтвержденных экспериментальными данными (1), известно, что с повышением в составе триоктаэдрической слюды содержания железа и фтора уменьшается скорость и степень ее гидратации. Проверка в этом плане данных минералов показала практически одинаковое содержание одноименных элементов (в монокристалле: FeO 4,20; Fe₂O₃ 1,95; F 0,15%; в сростке кристаллов: FeO 2,20; Fe₂O₃ 4,17; F 0,13%). В связи с этим данное предположение отпадает, и выдвигается новое. Сущность его сводится к роли давления,

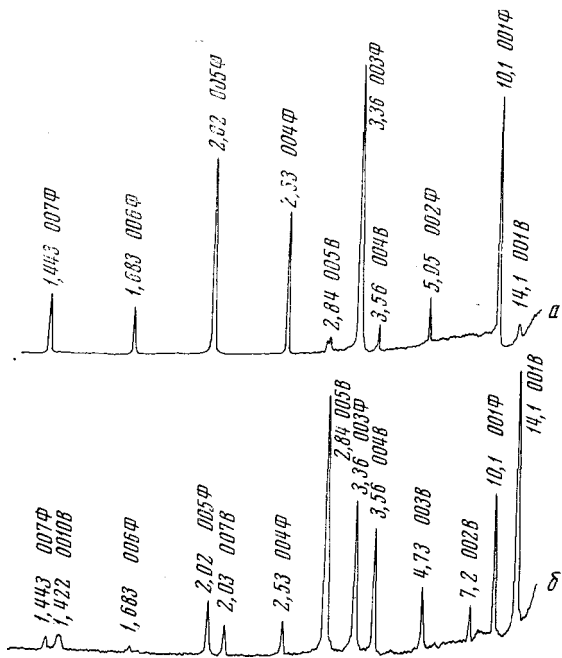


Рис. 1. Дифрактограммы базальных отражений гидрофлогопитов из крупного монокристалла (а) и сростка небольших кристаллов (б). УРС-50И, Fe-антискатод, 25 кв

которое развивает кристалл в процессе гидратации благодаря увеличению вдоль оси c размера элементарной ячейки.

Если процесс вермикулитизации протекает в двух идентичных по конституции и размерам кристаллах независимо друг от друга при постоянных температуре и внешнем давлении P , то свободные энергии кристаллов равны и выражаются

$$-\Delta G \geq A = P\Delta V, \quad (1)$$

где A — работа против P , ΔV — приращение объема, связанное с увеличением параметра c кристаллической решетки.

Если такой кристалл находится в неравномерно гидратирующемся сростке («слюдите»), то расширение его решетки встречает дополнительное воздействие давления p , которое развивает прилегающий индивид и которое суммируется с P . В этом случае, учитывая равенство энергий превращения (1), можем записать

$$P\Delta V_1 = (P + p)\Delta V_2,$$

где ΔV_1 и ΔV_2 — приращения объемов взаимодействующих первого и второго кристаллов. Отсюда

$$\Delta V_2 = \Delta V_1 \frac{P}{P + p}. \quad (2)$$

Приращения объемов равны

$$\Delta V_1 = nS\Delta h; \quad \Delta V_2 = mS\Delta h, \quad (3)$$

где n и m — число гидратированных пакетов в первом и втором кристаллах при $\Delta G_1 = \Delta G_2$; S — площадь грани $\{001\}$ кристаллов; Δh — приращение по оси c размера элементарной ячейки ($\Delta h = 14,1 - 10,1 \text{ \AA}$).

Из (2) и (3) получаем $m = nP/(P + p)$ или $m < n$ при $p > 0$, т. е. в сростке число гидратированных пакетов будет меньше, чем в монокристалле такого объема.

Данный пример наталкивает на мысль о более существенной, чем это принимается сейчас, роли давления в генезисе, а отсюда и в распределении в пространстве гидратированных разновидностей триоктаэдрических слюд. Для проверки этого предположения проведено экспериментальное моделирование влияния давления на процесс превращения флогопита в вермикулит. Для этой цели был применен метод электродиализа ориентированных кристаллов и нагревание их в растворе MgCl_2 . Опыты проведены в двух вариантах: в среде с условиями возможного свободного расширения образца и в условиях, когда кристалл по плоскости $\{001\}$ жестко закреплялся в щели перегородки из твердого диэлектрика (при электродиализе) или в струбине (обработка в растворе MgCl_2). Все исследования проведены на образцах, вырезанных из одного кристалла флогопита (Ковдор). Электродиализ минерала произведен по методу, описанному ранее ⁽²⁾, при постоянном напряжении 300 в и температуре 18—23°.

В результате опытов установлено, что флогопит, подвергнутый в течение 50 час. электродиализу в условиях свободного расширения, имеет признаки слабой гидратации: понижен больший показатель преломления (1,605 против 1,611 у исходного флогопита) и на дифрактограмме зафиксирован диффузный пик при 13,8 Å. Увеличение времени электродиализа до 600 час. в этих условиях выразилось в более сильной гидратации, что видно по интенсивному рефлексу 14,2 Å, соответствующему вермикулитовой фазе. В растворе MgCl_2 вермикулитизация флогопита происходит быстрее и интенсивнее, чем в воде (рис. 2). Здесь содержание вермикулита достигает 40%.

Иная картина установлена в образцах, испытанных в условиях жесткого крепления. Электродиализ флогопита в течение 50 час. в воде практически не сказался на его гидратации (рис. 2). Небольшая гидратация установлена только в флогопитах, находившихся в растворе 600 час. Во всех образцах, испытанных в условиях жесткого крепления, количество верми-

гулита не превышает 10%, но структура их, судя по дифрактограммам, испытала существенную деформацию.

Кипячение кристаллов производилось в 0,1 N растворе $MgCl_2$. В раствор были погружены одновременно два образца. Один из них крепился жестко, а другой свободно лежал на дне колбы. Оба кристалла продолжительное время кипятились. Установлено, что после обработки свободно лежащий образец дает характерные для Mg-вермикулита дифрактограмму, термограмму, потерю веса ($\sim 20\%$) и $N_g-1,550$. Цвет кристалла изменился

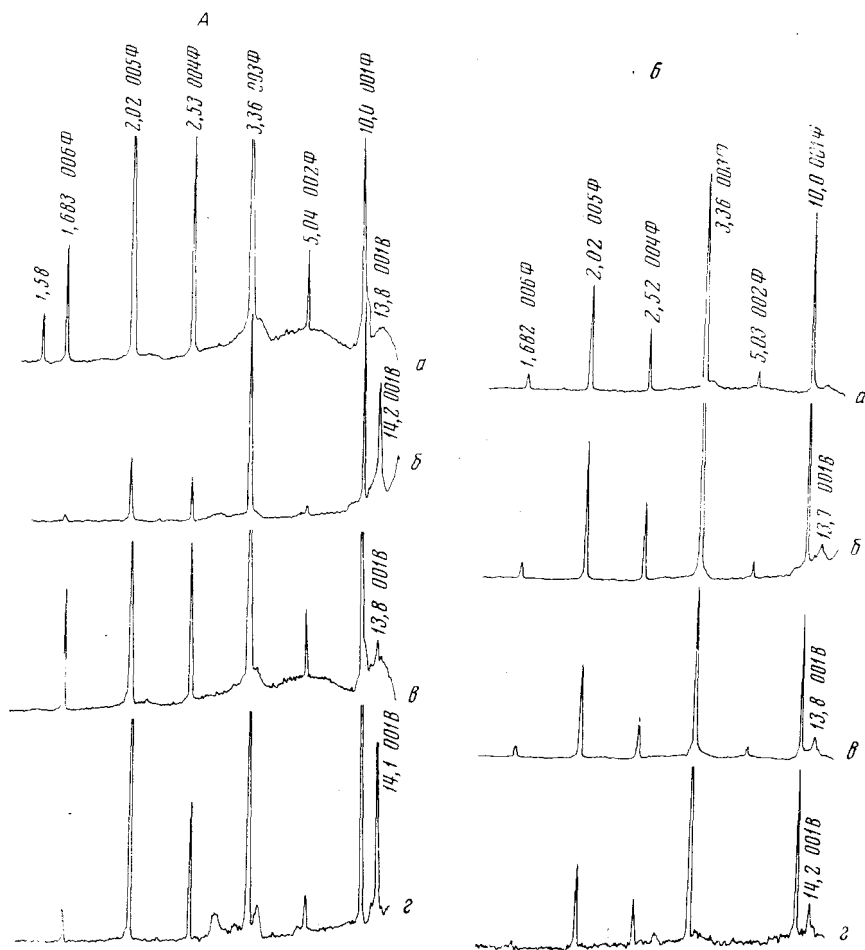


Рис. 2. Дифрактограммы базальных отражений гидратированных флогопитов. А — в условиях возможного свободного расширения, Б — в условиях жесткого крепления. а — образец электродиализованный в воде в течение 50 час; б — то же 600 час; в — образец, электродиализованный в растворе $MgCl_2$ в течение 50 час; г — то же 600 час. УРС-50И, Fe-антикатод, 25 кВ

с зеленого на золотисто-желтый. Для жестко закрепленного образца в описываемом опыте обнаружены незначительные признаки гидратации.

Методом динамометрии установлено, что пластинка кристалла флогопита площадью в 1 см^2 и толщиной 1 мм при полной гидратации развивает усилие порядка 25 кГ. В дальнейшем, по-видимому, представляется возможность (с привлечением других данных) теоретически рассчитывать оптимальные глубины нахождения вермикулита в различных геологических условиях.

Из приведенных данных следует, что по мере увеличения нагрузки на кристалл флогопита его гидратация все более ограничивается. В приложе-

нии к природным объектам это означает, что с увеличением глубины, т. е. с возрастанием давления пород, содержание вермикулита будет понижаться, и с определенного уровня он исчезнет, уступив место гидрослюдам и неизменному флогопиту. Вертикальные геологические разрезы Ковдорского месторождения показывают, с поправкой на тектонику, хорошее совпадение этих выводов с ситуацией на месторождении.

Создаваемое внешним давлением препятствие гидратации кристаллов ставит под сомнение или резко ограничивает образование вермикулита на глубине за счет флогопита путем воздействия гидротермальных растворов, особенно средне-высокотемпературных. Кроме того, по экспериментальным данным Роя и Ромо (³), вермикулит в растворах неустойчив выше 200° при давлении 700 атм. В связи с этим представляется, что гидротермальное образование вермикулита более вероятно в пустотах пород.

Мончегорская группа лабораторий
Института химии и технологии
редких элементов и минерального сырья
Кольского филиала им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
1 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. А. Львова, Ю. С. Дьяконов, В сборн. Исследование и применение вермикулита, «Наука», 1969. ² С. И. Хвостенков, Г. В. Перлипа, В сборн. Геология, свойства и применение вермикулита, «Наука», 1967. ³ В. А. Бассет, В сборн. Вопросы минералогии глин, ИЛ, 1962.