

УДК 549.623.91:548.313.2

ПЕТРОГРАФИЯ

Б. П. ГРАДУСОВ, А. В. ЗОТОВ, В. Л. РУСИНОВ

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАОЛИНИТА И МОНТМОРИЛЛОНИТА НА СОВРЕМЕННЫХ СОЛЬФАТАРНЫХ ПОЛЯХ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 8 VIII 1974)

Глинистые минералы, образующиеся при невысокой температуре (до 100°) в поверхностных условиях на сольфатарных полях, как известно, представлены в основном минералами групп каолинита и монтмориллонита. Настоящая работа предпринята с целью детально исследовать взаимоотношения между этими минералами в связи с вариациями состава термальных растворов. Для этого в кальдере Узон на Камчатке, где четко

Таблица 1

Химический состав монтмориллонита (вес. %)

Компонент	№№ образцов		Компонент	№№ образцов	
	1	2		1	2
SiO ₂	49,65	53,34	CaO	1,04	1,39
TiO ₂	1,05	0,66	Na ₂ O	0,06	0,11
Al ₂ O ₃	19,19	20,18	K ₂ O	0,21	0,47
Fe ₂ O ₃	6,33	4,18	H ₂ O ⁻	9,30	6,20
FeO	0,92	0,52	H ₂ O ⁺	5,61	6,03
MnO	0,21	0,20	П.п.п.	3,77	3,31
MgO	2,46	3,06			
			Сумма	99,80	99,65

Примечание. Обр. № 1 — (Ca_{0,02}Na_{0,01}K_{0,02})_{0,11} · (Al_{1,47}Fe_{0,36}³⁺Fe_{0,06}²⁺Mg_{0,23}Mn_{0,01})_{2,18}(Si_{3,72}Al_{0,21})₄O₁₀(OH)₂ · 4H₂O (глубина 2,2 м); обр. № 2 — (Ca_{0,11}Na_{0,02}K_{0,04})_{0,17}(Al_{1,51} · Fe_{0,22}³⁺Fe_{0,03}²⁺Mg_{0,33}Mn_{0,01})₂(Si_{3,51}Al_{0,19})₄(OH)₂ · 4H₂O (глубина 2,9 м). Формулы рассчитаны по методу зарядов. Анализы С. А. Горбачева (ИГЕМ).

сидиментации выделяли фр. <1 мкм, избыток воды удаляли при помощи центрифуги. Полученную фракцию очищали по методике (2) и насыщали Mg в растворе MgCl₂. С ориентированных агрегатов, насыщенных этиленгликолем, были сняты при одном режиме рентген-дифрактограммы, позволявшие получить количественные соотношения (3) между монтмориллонитом и каолинитом. Параллельно изучались прозрачные шлифы из пород. В результате установлено следующее (рис. 1). I. В приповерхностной зоне (0–10 см) преобладает каолинит (90%), упорядоченный по оси b. II. С глубины 2,5 м каолинит практически отсутствует и весь глинистый материал представлен монтмориллонитовыми минералами (рис. 2a). Последние относятся к диоктаэдрическому типу (d₀₀₁=1,485 Å) и по составу близки к собственно монтмориллониту (табл. 1) с межслоевым промежуточком, заселенным Са и двумя слоями молекул воды. III. Между этими зонами располагается переходный участок, в котором количество монтмориллонита постепенно увеличивается с глубиной. В этом интервале (50–80 см), по-видимому, присутствует смешаннослойное каолинит-монтморил-

выражена вертикальная зональность гидротермально измененных пород (1), была изучена скважина ручного бурения Р-14 глубиной 3 м (рис. 1). Породы в керне скважины представлены измененными туфо-песчаниками, состоящими из обломков совершенно не измененного плагиоклаза и цемента, замещенного в основном глинистыми минералами и сульфидами железа. Кроме того, присутствуют опал, алунит, цеолиты и немного кварца. В трещинах и пустотах встречаются выделения более позднего гипса.

Для исследования глинистых минералов методом се-

лонитовое образование. Это можно предполагать по широкому отражению при 17 Å и низкому для монтмориллонита значению рефлекса при 8,25–8,30 Å с этиленгликолем (рис. 2б). Сопоставляя изменения состава глинистой фракции и химизма термальных вод, можно прийти к заключению, что: 1) зоне каолинита соответствует наиболее кислая среда (рН 5,5) с температурой 70–75°; 2) зоне монтмориллонита отвечает среда, близкая к нейтральной или слабо щелочная (рН 7), с температурой чуть выше 100°; 3) изменения рН и температуры довольно резкие и происходят на глубине 20–50 и 50–90 см; 4) другие компоненты термальных вод (Na, K, Mg, Ca, Cl, H₄SiO₄ и др.) изменяются в сравнительно узких пределах.

Рис. 1. Вариации минерального состава пород и параметров раствора в скв. Р-14. Основной график рН построен по результатам измерений в растворе при комнатной температуре. Отдельно показаны данные измерений рН непосредственно в скважине

Рис. 2. Рентген-дифрактограммы фр. <0,001 мм. I – монтмориллонит из нижней зоны скв. Р-14; II – минералы переходной зоны скв. Р-14; III – каолинит-монтмориллониты с о. Кунашир. а – воздушно-сухой образец, б – с этиленгликолем, в – с глицерином, г – прокален при 300°, д – прокален при 500°

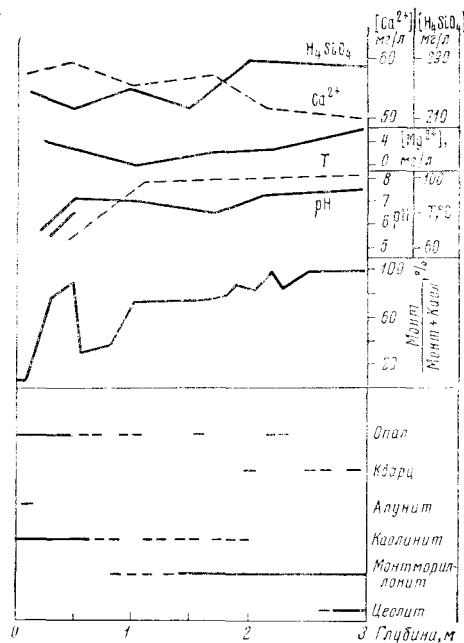


Рис. 1

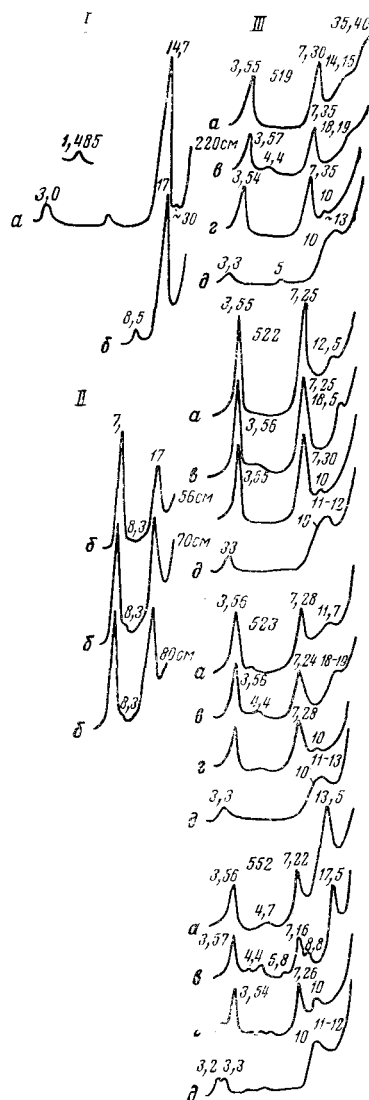


Рис. 2

Изменению параметров раствора соответствует смена минеральных ассоциаций: в интервале 0–10 см наблюдается ассоциация каолинита с алунитом и опалом; ниже алунит не был встречен; глубже 2,5 м отсутствует каолинит, а монтмориллонит ассоциирует с цеолитами и небольшим количеством кварца и опала. Представляется наиболее вероятным, что в самой

верхней и самой глубокой частях разреза устойчиво существуют условия, в которых стабильны соответственно каолинит и монтмориллонит. Наличие довольно мощной переходной зоны с постепенно меняющимся количественным соотношением минералов и со смешаннослойным образованием связано, по-видимому, с периодическими изменениями условий минералообразования. Последние на Узоне обусловлены в основном сезонными колебаниями уровня грунтовых вод.

Сходная картина наблюдается на сольфатарных полях вулканов Голловина и Менделеева на о. Кунашир, где аналогичные закономерности можно наблюдать в горизонтальном срезе на поверхности (⁴). В зоне действия источников и грязевых грифонов с наиболее высоким значением pH (5,8—6,7) при 76—93° из числа глинистых минералов образуется только монтмориллонит, тогда как в кислых условиях (pH 2,5—5,6) при 35—95° возникают минералы каолинитовой группы, часто со значительной примесью монтмориллонита. Пестрый минеральный состав осадков в кислых грязевых котлах, по-видимому, объясняется их непостоянным положением: при смещении грифонов монтмориллонит из внешних зон изменения оказывается непосредственно в самих котлах, где подвергается кислотной обработке. Помимо отмеченных глинистых минералов, в этих образованиях в результате дополнительного изучения образцов были установлены смешаннослойные каолинит-монтмориллонитовые образования. В воздушно-сухом состоянии они имеют рефлексы при 7,3—7,5 и 3,54—3,52 Å (рис. 2а). С этиленгликолем *d* первого рефлекса не изменяется или несколько уменьшается, *d* второго базального рефлекса увеличивается до 3,56—3,58 Å, одновременно возрастает его интенсивность. Прокаливание при 300° не изменяет существенно *d* этих рефлексов; после прокаливании при 500° рассматриваемые дифракционные максимумы исчезают, на рентген-дифрактограммах фиксируется слабый широкий максимум при 11—12 Å (рис. 2, *г* и *д*). Согласно (⁵, ⁶), чередование пакетов в каолинит-монтмориллонитах из обр. №№ 522 и 523 неупорядоченное. По наличию слабого широкого рефлекса с *d* = 35—40 Å минерал из обр. № 519 имеет признаки упорядоченного чередования пакетов. Соотношение каолинитовых и монтмориллонитовых пакетов лежит в пределах от 0,2—0,3 до 0,7—0,8. По асимметричности 7 Å-максимума каолинита присутствие каолинит-монтмориллонитового образования можно предполагать также в обр. № 552.

На основании измеренных параметров растворов и составов равновесных твердых фаз сделана попытка оценить физико-химические условия равновесия монтмориллонита с каолинитом. При этом предполагается, что смешаннослойное образование является неустойчивым промежуточным продуктом замещения монтмориллонита каолинитом. Усреднив полученные на Узоне аналитические данные, мы приняли, что в равновесии с глинистыми минералами находится раствор следующего состава (мг/л): Mg²⁺ 4, Ca²⁺ 56; H₄SiO₄ 320; SO₄²⁻ 120; Cl⁻ 2000; K⁺ 100; Na⁺ 1200; pH 5,8 (при 90°). Предполагалось также, что реакция происходит без привноса или выноса алюминия, а состав монтмориллонита по сравнению с действительным несколько упрощен: Ca_{0,1}(Mg_{0,3}Al_{1,8})_{2,1}(Si_{3,8}Al_{0,2})₄O₁₀(OH)₂·4H₂O + +0,2H₂O + 0,8H⁺ = Al₂Si₃O₅(OH)₄ + 1,8H₄SiO₄ + 0,1Ca²⁺ + 3Mg²⁺.

Ионная сила раствора в скважине 0,06, поэтому коэффициенты активности Ca²⁺ и Mg²⁺, согласно уравнению Дебая — Хюккеля, составляют примерно 0,4. Рассчитанная константа реакции отнесена к 90° С:

$$K_{363, \text{ реакции}}^0 = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^{0,3} + a_{\text{Ca}^{2+}}^{0,1} + a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^{1,8}}{a_{\text{H}^+}^{0,8}} = -1,4.$$

Результаты занесены на диаграмме *T* — pH (рис. 3). Верхняя часть кривой (от 250 до 400°) построена по экспериментальным данным (⁷) при сле-

дующих допущениях: 1) $a_{\text{Na}^+} : a_{\text{K}^+} = m_{\text{NaCl}} : m_{\text{KCl}}$; 2) для обменной реакции $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ в монтмориллоните ($a_{\text{Na}^+}^2 : a_{\text{Ca}^{2+}} = 1,1$)⁽⁸⁾. Точка I' нанесена по данным постоянной работы, а точка $2'$ — согласно наблюдениям над процессами выветривания⁽⁹⁾. Построенная эмпирическая линия (I) равновесия существенно отличается от расчетной⁽⁸⁾ (кривая II). Отклонение, по-видимому, вызвано тем, что при расчете равновесия был принят состав монтмориллонита, для которого известна свободная энергия, но который не соответствует природным монтмориллонитам по содержанию кремнезема. Последнее же сильно влияет на зависимость равновесия от концентрации H_4SiO_4 в растворе и, следовательно, от температуры. Природным наблюдениям ближе соответствует кривая I . Существует трудность в сопоставлении данных⁽⁷⁾ для высоких температур, где наряду с глинистыми минералами присутствует кварц, и данных для температур ниже 100° , где реакция происходит при концентрациях кремнезема, намного превышающих растворимость кварца, хотя кварц и не отлагается. Такие низкотемпературные пересыщенные растворы метастабильны, поэтому значения pH и температуры для реакции перехода монтмориллонита в каолинит отличаются от равновесных величин. Поскольку концентрация кремнезема превышает уровень насыщения, то точки на диаграмме T — pH смещены в область низких значений pH (точки I' и $2'$). Соответствующие им равновесные значения (пересчитаны для случая равновесия с кварцем) отвечают точкам I'' и $2''$. Представленные расчеты отвечают непосредственному равновесному переходу монтмориллонита в каолинит. В природе, по-видимому, как было показано выше, возможен и другой механизм превращения: через смешаннослойное каолинит-монтмориллонитовое образование.

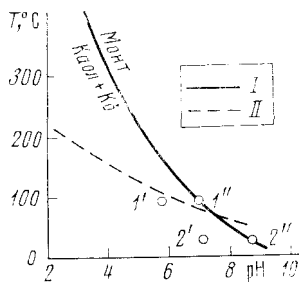


Рис. 3. T — pH-диаграмма для равновесия каолинита с монтмориллонитом. I — экспериментальные данные при $a_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-3}$, $a_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-4}$ г-ион/л, а II — расчетные данные⁽⁸⁾ (активность H_4SiO_4 в точках I и 2 равна соответственно $10^{-2,5}$ и $10^{-3,7}$ г-мол/л)

Почвенный институт им. В. В. Докучаева
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование, М., «Недра», 1974.
² O. P. Mehra, M. L. Jackson, Clays and Clay Minerals, v. 5 (1960). ³ P. E. Biscaye, Geol. Soc. Am. Bull., v. 76, № 7 (1965). ⁴ B. A. Волченкова и др., Зап. Всесоюз. минералогич. общ., в. 6, т. 100, сер. 2 (1971). ⁵ P. D. Cradwick, M. I. Wilson, Clay Mineralogy, v. 9, № 4 (1972). ⁶ B. A. Sakharov, V. A. Dritz, Clays and Clay Minerals, v. 21 (1973). ⁷ J. J. Hemley, C. Meyer, D. H. Richter, U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, № 424-D (1961). ⁸ H. C. Helgesson, Am. J. Sci., v. 267, № 7 (1969). ⁹ D. Norton, Geochim. et cosmochim. acta, v. 38, № 2 (1974).