

В.А.Дриц А.Г.Коссовская

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ: СМЕКТИТЫ, СМЕКТИТЫ, СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В.А.Дриц А.Г.Коссовская

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ: СМЕКТИТЫ, СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Труды, вып. 446

Основаны в 1932 году

Ответственный редактор член-корреспондент АН СССР П.П. ТИМОФЕЕВ



МОСКВА "НАУКА" 1990

Academy of Sciences of the USSR

Order of the Red Banner of Labour Geological Institute

V. A. Drits, A.G. Kossowskaya CLAY MINERALS: SMECTITES, MIXED-LAYER SILICATES

Transactions, vol. 446

Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования/ В.А. Дриц, А.Г.Коссовская — М.: Наука, 1990. — 214 с. (Тр. ГИН; Вып. 446). — ISBN 5-02-002128-8

В книге дается всесторонняя характеристика двух важнейших семейств породообразующих тонкодисперсных ди- и триоктаэдрических слоистых силикатов с разбухающими структурами, смектитов и смешанослойных минералов, широко распространенных в верхней части экзогенной оболочки Земли. Рассмотрены геокристаллохимические классификации этих минералов, современные методы их изучения и распространение в различных геологических обстановках континентов и океанов. Обсуждаются проблемы генезиса, кинетики и механизмов их формирования в зависимости от физико-химических параметров среды образования. Иллюстрируются связи глинообразования с глобальными геологическими обстановками на континентах и в океанах.

Табл. 30. Ил. 49. Библиого.: 319 назв.

Редакционная коллегия:

член-корреспондент АН СССР А.Л. Книппер (главный редактор), В.Г.-Гербова, Ю.Б. Гладенков

Рецензенты:

И.М. Симанович. А.И. Годшков

Editorial board:

Corresponding Member of the Academy of Sciences of the USSR AL. Knipper, V.G. Gerbova, Yu.B. Gladenkov

Reviewers:

I.M. Symonowich, A.I. Gorshkov

ВВЕДЕНИЕ

Глинистые минералы — самые распространенные и исключительно разнообразные породообразующие компоненты верхней, или экзогенной, оболочки Земли, где их содержания, по оценке многих авторов, достигают 40—50% и больше от общего состава пород.

Литература, посвященная глинистым минералам, огромна, и количество ее быстро растет с повышением аналитических возможностей техники исследования этих тонкодисперсных образований. Из опубликованных в последние 20—25 лет работ, в которых изучались глинистые минералы и глины, можно выделить два крупных информационных массива.

Первый из них — это материалы, в которых содержатся кристаллохимические и структурные характеристики глинистых минералов, их физико-химических свойств и т.п. Второй массив информации связан с изучением глинистых минералов как индикаторов, способных давать сведения о характере самых разнообразных геологических процессов, начиная от седиментогенеза и кончая региональным метаморфизмом и гидротермальными преобразованиями в пределах различных геоструктурных элементов континентальных блоков и Мирового океана. Расширился и диапазон петрографических типов пород, в которых рассматриваются глинистые минералы. Если в прежние годы изучались почти исключительно осадочные отложения, то в последнее время внимание исследователей привлекли магматические комплексы, связанные с островодужными сериями, базальтовым субстратом современного океана и офиолитовыми массивами складчатых систем.

При разработке и решении всего многообразия проблем, связанных с преобразованиями пород в относительно низкотемпературных условиях, предшествующих региональному метаморфизму ("Very low grade metamorphism"), глинистым минералам принадлежит часто ведущая роль.

По индикаторным способностям кристаллической структуры глинистые минералы для верхней осадочно-вулканогенно-метаморфической оболочки Земли могут служить такими же важными индикаторными минералами, как плагиоклазы, пироксены, амфиболы, оливины и другие породообразующие "классические" минералы, кристаллизующиеся из магматических расплавов и характеризующие состав расплава и Р-Т-условия формирования магматических пород. Однако глинистые минералы в породах осадочной оболочки, как правило, формируются в неравновесных условиях и во многих случаях представляют собой "белое пятно" для исследований. Поэтому при описании важнейших глинистых минералов, приведенных в этой книге, уделяется такое большое внимание методам их изучения, диагностике и интерпретации механизма возникновения их структур. Основным является то, что ни в нашей, ни в зарубежной литературе не существует книги, в которой с единых позиций геологии и кристаллохимии рассматривалась бы глобальная история глинистых минералов в породах верхней оболочки Земли.

Настоящая монография построена таким образом, что в ней обсуждаются основные проблемы современной литологии, как бы сфокусированные в индикаторных кристаллохимических возможностях двух важнейших семейств породообразующих диоктаэдрических и триоктаэдрических слоистых силикатов верхней части экзосферы Земли — смектитов и смешанослойных образований. Авторы сконцентрировали внимание именно на этих семействах породообразующих глинистых минералов, так как они наиболее широко распространены в породах самой верхней, экзогенной, оболочки Земли и относятся к числу наиболее сложно диагностируемых образований.

Этот ряд начинается семейством смектитов — наиболее лабильных минералов с очень широким диапазоном кристаллохимических характеристик, связанных с различными геологическими обстановками. Эти минералы являются представителями наиболее раннего, начального момента кристаллизации структур глинистого вещества.

Особенно подробно в книге рассматривается группа Al-смешанослойных иннералов — иллит-смектитов, повсеместно встречающихся в кластогенных сиалических породах континентальных блоков. Распространение иллит-смектитов охватывает возрастной интервал от современных осадков до протерозойских отложений и стадии формирования и изменения пород от седиментогенеза и диагенеза до метагенеза. Диагностика этих минералов достаточно сложна, а кинетика и механизм формирования привлекает в последние годы особое внимание ученых у нас в стране и за рубежом. Объясняется это прежде всего тем, что смешанослойные минералы играют большую роль в разработке проблем нефтяной геологии как при изучении резервуаров нефти и газа, так и особенностей преобразования и "вызревания" органического вещества, генерирующего газовые и нефтяные битумы.

Fe-Mg-смектиты или сапониты, так же как смешанослойные сапонит-хлоритовые минералы или корренситы, представляют особенный интерес при изучении пород совершенно различных петрографических типов и геологических обстановок. Первая группа — это осадочные отложения эвапоритовых формаций, где активная роль в формировании глинистых минералов принадлежит сильно минерализованным растворам при высоком содержании Mg. Вторая группа относится к породам базальтового субстрата и к офиолитам.

Обе группы смешанослойных минералов являются своего рода предшественниками массово распространенных диоктаздрических слюд и хлоритов. Появление этих минералов как породообразующих компонентов кластогенных пород знаменует обычно уже глубокую постседиментационную переработку и последовательное превращение осадочных пород в предметаморфические комплексы зоны метагенеза и зеленосланцевой фации метаморфизма.

В соответствии с названными выше современными проблемами литологии семейства глинистых минералов рассматриваются в определенных породовых комплексах или формациях, типичных для различных обстановок континентальных блоков, областей, переходных от континентов к океанам, в осадочном слое пелагиали океанов и базальтах океанического субстрата. Выделяются "экологические ниши", в которых образуются и существуют разные модификации глинистых минералов. Это фациальные обстановки и геохимическая среда седименто- и диагенеза, быстрота осадконакопления и скорость погружения, сопровождающаяся уменьшением скорости активного водообмена, условия литогенеза при нарастании температур и давлений, участие нестойких кластогенных компонентов (биотитов, фемических минералов, полевых шпатов и др.), которые влияют на изменение состава первичных глинистых минералов в процессах постседиментационных преобразований. Учитываются локальные наложенные изменения под воздействием "чуждых" агрессивных растворов.

Иными словами, авторы попытались на определенных целенаправленно выбранных объектах, используя как обширный собственный, так и огромный литературный материал, рассмотреть эволюцию диоктаэдрических и триоктаэдрических разбухающих глинистых минералов. Базой для этого служат прежде всего разработанные авторами геокристаллохимические классификации и рассмотрение выделенных геокристаллохимических групп в различных геологических обстановках. Следующий шаг — это рассмотрение механизма формирования минералов, а также выявление сопряжения кристаллохимических характеристик минералов с окружающей средой. Нельзя не подчеркнуть, что последнее часто является одной из самых сложных сторон работы. Нередко кристаллохимические характеристики глинистых минералов могут быть конвергентны. В этом случае для решения задачи необходим анализ парагенеза рассматриваемого минерала с другими компонентами, часто это бывает или парное сочетание глинистых минералов или их "тандем" с другими аутигенными образованиями, например, цеолитами.

Процесс динамики преобразования в ряду смектит — смешанослойные минералы (иллит-смектит)—иллит—собственно диоктаэдрические слюды постепенен, но в нем ясно выявляются определенные "скачки", или дискретные уровни. Выявлению тонкого механизма этого процесса посвящена значительная часть работы. Она важна по многим причинам. Прежде всего, этот процесс может быть наиболее ощутимым выражением истории предметаморфизма осадочных силикатных пород. Ему уже давно придавали большое значение в вопросе понимания процессов "вызревания" органического вещества при образовании нефти и газа. Вероятно, что этот процесс, сопровождающийся выделением огромных масс воды, может иметь значение и для понимания генезиса некоторых рудных месторождений. Возможности здесь очень велики, но пока недостаточно реализованы при изучении гидротермальных ореолов аргиллитов полиметаллических месторождений.

Естественно, что содержащийся в книге материал относится к начальным стадиям преобразования пород, связанных с относительно низкими температурами и давлениями. Конечной задачей является установление на кристаллохимическом уровне всей истории слоистых силикатов, начиная от их зарождения до превращения в минеральные ассоциации слюд и хлоритов, свойственных фациям зеленосланцевого метаморфизма.

Проблеме эволюции глинистых минералов в условиях эпигенеза — начального метаморфизма будет посвящена следующая книга авторов "Глинистые минералы: слюды, хлориты".

ГЛАВА ПЕРВАЯ

РОЛЬ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В РЕШЕНИИ ПРОВЛЕМ СОВРЕМЕННОЙ ЛИТОЛОГИИ

В составе главных семейств силикатных (песчано-глинистых) пород содержится наиболее полная информация о происхождении верхней оболочки Земли, причем глинистым породам, как на платформах, так и в геосинклиналях, принадлежит доминирующая роль (рис. 1). В осадочном чехле пелагиали океанов собственно глины играют подчиненную роль по сравнению с биогенно-хемогенными отложениями, но распределение рассеянного глинистого вещества в этих породах, а также его генетическая информативность не менее значительны.

В кластогенных или смешанных кластогенно-хемогенных формациях силикатные минералы песчаной размерности играют роль "минералов-наследников" питающих провинций, определяющих с наибольшей полнотой петрофонд источников сноса (кварц, полевые шпаты, фемические минералы и др.). Глинистые минералы в силу лабильности своей кристаллической структуры являются "свидетелями" самых разнообразных физико-химических и термодинамических процессов, имеющих место в экзогенной оболочке Земли.

Использование индикаторных возможностей глинистых минералов в литологии охватывает весь диапазон геологических процессов, начиная от выветривания, седиментогенеза, диагенеза, продолжаясь в установлении уровней различных стадий регионального эпигенеза — метагенеза — начального метаморфизма и завершаясь в зонах глубоко метаморфизованных пород.

ПРОВЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ЛИТОЛОГИИ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА КОНТИНЕНТОВ

В нейтральных обстановках прибрежно-морского осадконакопления в минералогическом и химическом составе глин, не измененных постседиментационными преобразованиями, отражаются состав питающих провинций и геотектонический режим басейна осадконакопления. В контрастных фациях при замедленном темпе седиментации состав глинистых минералов является свидетелем существовавших физико-химических условий.

Наиболее подробно изучен осадочный чехол континентов, отличающийся разнообразием состава кластогенных и магматических пород, ландшафтно-климатических обстановок, неоднородностью геотектонических структур, служащих источником питания осадочных бассейнов и обилием различных полезных ископаемых, составляющих в пределах континентальных блоков около 80% отобщего содержания полезных ископаемых в земной коре [Тимофеев, 1984, 1987].

Диагенез в контрастных фациях. Индикаторные возможности глинистых минералов в различных климатических зонах изучены довольно подробно. Речь идет об установленной контрастности состава аутигенных глинистых минералов в различных "климатических" формациях. Для гумидного климата это разно-

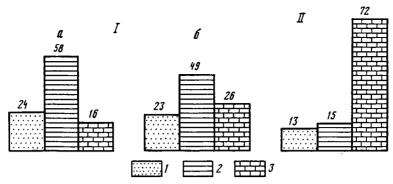


Рис.1. Средний состав осадочного чехла континентов (I) и океанов (II) [Коссовская, Шутов, 1984], ж

- а геосинклинали: б платформы
- 1 пески; 2 глины; 3 карбонатные и кремнистые породы

образные угленосные формации, а для аридного — эвапоритовые комплексы сульфатхлоридного и содового типов, начиная от доломитов, гипсов, галитов, К-Mg-солей и кончая эвтоническим бишофитом или троной и содой. Было однозначно установлено, что при низких рН(< 4), свойственных угленосным комплексам, или при высоких рН(8-10) и повышенной минерализации растворов, типичных для эвапоритовых бассейнов, аутигенное глинообразование происходит синтетическим путем независимо от первичного состава обломочной мути [Коссовская и др., 1971; Соколова, 1982; Дриц, Коссовская, 1984, 1985]. В резко кислых обстановках торфяных болот рождается часто мономинеральный каолинит. В глинистом веществе пород, фациально близко связанных с торфяными болотами и зарастающими водоемами, могут присутствовать различные поликомпонентные глины, всегда отличающиеся высоким содержанием Al-Si, обедненные Mg и одновалентными катионами; это каолинит, Al-монтмориллонит, Alсмешанослойные минералы, реликты АІ-иллита или обломочного мусковита. Следует, однако, отметить, что сиалический комплекс минералов присутствует именно в угленосных пачках переслаивания. В песчаных пачках, иногда достигающих значительной мощности и разделяющих ритмы угленакопления, глинистые минералы могут иметь очень пестрый и своеобразный состав, определяющийся составом первичной мути, фациальными обстановками, а также присутствием нестойких обломочных фемических компонентов — биотита, амфибола, пироксена, разлагающихся и внутрислойно растворяющихся при постседиментационных преобразованиях.

В породах доломитово-сульфатно-галитных комплексов эвапоритных отложений, образующихся при высокой минерализации воды, при повышенных значениях рН глинистые минералы образуются синтетическим путем независимо от состава первичного материала. В доломитово-сульфатно-хлоридных бассейнах прослежен ряд от Мg-смектитов до наиболее распространенных корренсито-подобных минералов Мg-хлоритов, серпентиноподобных и талькоподобных минералов, появляющихся на самых высоких стадиях осолонения [Соколова, 1982]. В бассейнах с щелочным, содовым типом минерализации описаны особенности преобразования первичного обломочного вещества вплоть до синтеза Мg-смектита-стивенсита [Дриц, Коссовская, 1989]. К карбонатным бассейнам щелочного типа приурочено также массовое распространение других высокомагнезиальных минералов: палыгорскита и сепиолита.

На этих примерах иллюстрируется давлеющее влияние фациально-контрастных жестких условий среды седименто-диагенеза, выражающиеся как в видовом

наборе глинистых минералов, так и в кристаллохимических характеристиках определенных минералов — смектитов и смешанослойных образований. При этом отчетливо проявляются индикаторные возможности изменения состава минералов "по горизонтали" при резкой смене фациальных обстановок [Коссовская и др., 1971; Шутов, 1975; Соколова, 1982; и др.].

Эпигенез — начальный метаморфизм. Не менее выразительны примеры преобразования глинистых минералов по вертикали, где они служат четкими индикаторами термодинамических условий постседиментационных преобразований кластогенных пород вплоть до постепенного появления мусковита, хлорита и других минералов, определяющих последовательность превращения осадочных кластогенных пород в метаморфические комплексы. Эта проблема, общепризнанными лидерами и постановки и разработки которой явились советские ученые [Коссовская, Шутов, 1956, 1971, 1976; Логвиненко, 1957, 1967; Копелиович, 1965; и др.] не утратила своей актуальности и сейчас [Frey et al., 1987 и др.]. В настоящее время ей посвящен один из действующих проектов (проект № 294) Международной программы геологической корреляции (МПГК).

ПРОВЛЕМЫ ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА И ПРЕОБРАЗОВАННЫХ ВАЗАЛЬТОВ МИРОВОГО ОКЕАНА

Огромная новая информация, полученная за последние 15—20 лет по изучению Мирового океана, открыла широкие перспективы постановки и изучения новых и разнообразных литологических проблем, связанных с процессами минералообразования и рудоообразования в различных структурных регионах океанов. В решении этих проблем, несмотря на их многоплановость, важная роль принадлежит глинистым минералам.

Окраины океанов. Одним из наиболее важных сделался комплекс вопросов, связанных с изучением процессов формирования осадочно-вулканогенных отложений бассейнов в областях сопряжения континентов и океанов. Особый интерес привлекают тихоокеанские активные окраины, где осадко- и породообразование происходит при сложном взаимодействии экзогенных и эндогенных факторов. Обширный и интересный материал был получен при изучении глинистых минералов, участвующих в строении гидротермальных полей современных геотермальных систем. В ряде случаев стало очевидным, как легко в ископаемом состоянии гидротермальные профили глин на вулканических породах могут быть приняты за профили древних кор выветривания [Дриц, Коссовская, 1980, 1984, 1985]. Эта проблема служит сейчас предметом внимания и дискуссий среди геологов, занимающихся месторождениями цветных металлов.

Не менее важными объектами являются мошные кластогенные комплексы пассивных окраин океанов. Области окраинных морей, шельфов континентальных склонов, а в последнее время древних дельт крупных рек, впадающих в океан, привлекают внимание многочисленных исследователей как у нас, так и за рубежом. Но следует обратить внимание на одну существенную особенность. Почти полностью отсутствуют комплексные литологические работы, несмотря на очевидный интерес исследователей к этим объектам с точки зрения их выявленной и потенциальной нефтеносности. Целый ряд статей последних лет посвящается либо песчаникам, либо глинам без попыток изучить их генетические взаимосвязи. Нефтяные геологи связывают очень большие надежды с областями сопряжения континентов и океанов. Особенно перспективными представляются области шельфа с глубинами, не превышающими 300 м. С пассивными окраинами сейчас связываются около 25—30% месторождений нефти мира, с активными — в районах Калифорнии, в Японском и Охотском морях около 15%. Месторождения нефти и газа отличаются большим разнообразием геологических позиций, возраста, строения разрезов, характеристик резервуаров и возможных нефтепроизводящих отложений. Хорошо известно, какая большая роль в оценке последних принадлежит глинистым минералам [Вассоевич и др., 1975; Месторождения . . ., 1984; и др.].

Начиная с работ М. Пауэрса [Powers, 1967] и Дж.Берста [Burst, 1969], не ослабевает интерес к изучению мощных глинистых толщ, в которых наблюдается гамма преобразования смектитов через смешанослойные образования в иллиты. Эти процессы связываются с преобразованием органического вещества и формированием нефти и газа. Не меньший интерес эти проблемы вызывают и сейчас как с точки зрения стадий нефте- и газообразования, так и с позиций оценки коллекторов и покрышек нефтяных залежей. Широко обсуждаются эти проблемы и советскими исследователями применительно к нефтегазоносным бассейнам континентальных областей [Холодов, 1983; и др.].

Пелагиаль океанов. Очень много новых вопросов возникло сейчас при изучении пелагиали Мирового океана. Огромный разнообразный фактический материал накоплен по характеристике состава и строения осадочного слоя океанов и связанных с ним полезных ископаемых.

Одним из важных вопросов явилось изучение к рас ны х глубоко-- этих "индекс-пород" пелагиали Мирового океана и водных глин ассоциирующих с ними минеральных и рудных образований. Глубоководное бурение позволило изучить этот тип осадков не только в поверхностных отложениях, но и в разрезах глин, мощность которых превышает 800 м, а возраст охватывает интервал от голоцен-неогеновых до меловых отложений, залегающих на базальтовом фундаменте (скв. 9 DSDP и др.). Нельзя не упомянуть о том, что дискуссия о терригенном или аутигенном происхождении красных глубоководных глин, начавшаяся более 100 лет назад в историческом рейсе НИС "Гломар Челленджер" в 1880 г. между Рейнардом и Муром, не закончилась полностью и сейчас [Hoffert, 1980]. Сторонниками терригенного или частично терригенного генезиса красных пелагических глин остаются главным образом океанологи, изучающие глинистое вещество, нередко без достаточного анализа как самих глинистых минералов, так и парагенеза сопутствующих им кластогенных и новообразованных компонентов [Лисицын, 1984; и др.].

Мы коротко остановимся на этой проблеме из-за ее актуальности и сложности, подробнее она будет рассмотрена ниже.

Одним из первых, обративших внимание на специфику состава приповерхностных красных глин в Тихом океане, был В.И. Муравьев [1974]. Он отметил обилие рентгеноаморфного вещества, связанного в основном с палагонитовой кластикой, и появление небольшого количества смектитовой фазы в более глубокой части колонки.

Очень детально аутигенный генезис современных красных глин рассмотрел М. Хоффер [Hoffert, 1980]. Он показал динамику постепенного исчезновения в поверхностном слое палагонита на глубине всего около 1 м и постепенное нарастание содержания новообразованных минералов: смектитов, филлипсита, рудных образований. М. Хоффер предложил убедительную модель аутигенеза, диагенеза и последующей транспортировки новоообразованных фаз глубинными течениями. Фактическим материалом послужили колонки осадков мощностью от 70 см до 4 м на 40 станциях двух профилей через центральную и восточную части Тихого океана. Профили пересекли области сопряжения трех океанических плит: Тихоокеанскую, Наска и Кокос, площадь хребта Сала-Гомес, Галапагосскую рифтовую зону и завершились у окраин Южной Америки. Первый профиль начинался от архипелага Туамоту и заканчивался в Панамской впадине, второй — у разломной зоны Муроа и заканчивался у берегов Южной Америки. Здесь отмечается появление вулканогенно-терригенного материала, отличающегося от обычного фонового материала красных пелагических глин.

Изучением древних красных глубоководных глин авторы начали заниматься с

начала 70-х годов. Их первыми объектами были материалы скважины 2-го рейса DSDP "Гломар Челенджер", представлявшие широтный профиль через центральную часть Атлантического океана [Коссовская и др., 1975]. Первые же полученные результаты изучения глин и глинисто-кремневых пород по скв. 8, 9, 10, 12 в возрастном интервале от миоцена до верхов нижнего мела показали несхожесть океанических минералов со многими сотнями образцов глин разного возраста и разных регионов континентальных блоков, изучавшихся авторами и их коллегами в течение нескольких десятков лет.

Основными глинистыми минералами оказались Fe—Al-смектиты, имеющие игольчато-пластинчатую форму, совершенно необычную для этих минералов на континентах. Последующие работы по изучению пород осадочного чехла по материалам DSDP — тихоокеанский профиль от Японского моря до Панамской котловины [Коссовская, Шутов, 1984; и др.] и атлантический профиль [Коссовская и др., 1975], а также многочисленные литературные материалы позволиди составить довольно полную картину о составе и генезисе глинистых минералов в пелагиали океанов и о глубоких отличиях осадочного силикатного минералообразования в океанах по сравнению с континентальными блоками [Дриц, Коссовская, 1980, 1985; Коссовская, 1984, 1987].

Был сделан вывод об аутигенном происхождении Fe---Al-смектитов, составляющих основной компонент фоновых пелагических глин. Главной питающей провинцией служили продукты гальмиролитического разрушения пород базальтового субстрата. Это заключение хорошо увязывалось с результатами изучения геохимических изменений базальтов под действием морской воды, полученными впервые Р. Хартом [Нагt, 1973] и Д. Метьюзом [1973]. Эти исследования показали, что при гальмиролитическом преобразовании базальты теряют Са. отчасти Мg. Na. в них резко возрастает солержание окисного железа и калия (до 2-3% К20) — элемента, чуждого толеитовым базальтам и другим породам океанической коры. Химический состав наиболее интенсивно измененных базальтов практически "сливается" с химическим составом красных глубоководных глин. Еще более выразительно этот процесс осуществляется при палагонитизации сидеромелановых оболочек океанических пиллоу-лав (составляющих до 50% базальтового субстрата) и гиалокластитов. Доминирующими компонентами продуктов палагонитизации являлись железистые смектиты и филлипсит. Важно отметить, что основным обменным катионом океанических Feсмектитов является К, тогда как для этих минералов на континенте (например, в корах выветривания базальтов и ультрабазитов) — Са и Na [Дриц. Коссовская. 1980]. Такая же картина наблюдается и в филлипсите, этом обычно "парном" минерале красных пелагических глин, где содержание К20 достигает 6-8%.

Ни в каких формациях континентов или областей, переходных от континентов к океанам, породы с парагенетической ассоциацией Fe—Al-смектиты и филлипсит встречены не были. Парагенез железистых смектитов с цеолитами в тропических почвах или корах выветривания исключен. При наземной палагонитизации под воздействием вадозных или слабо нагретых гидротермальных растворов цеолиты обычны, но это не филлипситы, а цеолиты кальциевого ряда: гейландит, стильбит, морденит и др. Такой парагенез хорошо известен в Исландии [Гептнер и др., 1987], на Камчатке, в Японии и т.д.

Изучение Транстихоокеанского профиля по материалам DSDP позволило установить, что осадочный чехол пелагиали океанов имеет двучленное строение. В верхнем "этаже" от современных до миоценовых отложений основными минералами являются железистые смектиты и филлипсит. В нижнем "этаже", охватывающем осадки от эоцена до верхнего—среднего мела наряду с Fe—A1-смектитами (проходными минералами всего осадочного чехла пелагиали), появляется во многих регионах палыгорскит, а филлипсит сменяется более кремнистым цеолитом — клиноптилолитом [Коссовская и др., 1981; Коссовская, Шутов, 1984].

Таблица 1 Химический состав измененных кислых стекол, вес. Ж (рейсы DSDP 6.20) [Коссовская, Шутов, 1984]

Окисел	Свежие стекла		Глинизирован- ные стекла		Окисел	Свежие стекла		Глинизирован- ные стекла	
	1	2	3	4		1	2	3	4
SiO ₂	65,54	63,19	52,41	50,77	Na ₂ O	4,44	3,73	4,60	3,18
TiO ₂	0,36	0,50	0,71	0,82	K₂Õ	4,25	3,26	2,77	2,2
Al_2O_3	13,26	13,69	14,90	15,25	H ₂ O ⁺	4,28	5,23	5,21	5,25
Fe ₂ O ₃	2,06	3,29	7,86	9,19	H ₂ O-	1,05	2,13	4,45	6,7
FeO	0,89	0,69	0,61	0,23	co,	0,10	0,08	0,11	_
CaO	1,60	1,38	2,01	1,42	c [*]	0,26	0,24	0,39	0,3
MgO	1,33	1,48	2,91	3,45	P ₂ O ₅	0,04	0,07	0,13	0,1
MnO	0,13	0,59	0,52	0,53	Σ	99,61	99,55	99,59	99,5

Примечание. Образцы: 1-6-52-1/1, 44-49 см; 2-20-194-1/5, 114-117 см; 3-6-52-2/2, 116-120 см; 4-6-52-3/3, 70-75 см.

Железосодержащие смектиты можно рассматривать как индикаторные минералы пелагических осадков, отличающие их от разнообразных отложений, развитых на континентах, где доминирующими являются Al- или Al—Fe-разновидности смектитов. Можно сказать, что континентам свойствен сиалический тип смектитов, пелагиали океанов — фемический тип, в котором распространены Fe—Al-смектиты (бейделлиты), Fe-смектиты и нонтрониты. Первые образуются при глубоком преобразовании базальтовой гиалокластики, последние — при гидротермальном аутигенезе в рифтовых зонах при повышенных значениях теплового потока. Между Fe—Al-, Fe-смектитами и нонтронитами существует ряд разновидностей промежуточного состава, в которых аккумулируется материал преобразующейся гиалокластики и гидротермального подтока железистых и железисто-марганцевых растворов [Дриц, Коссовская, 1980, 1985]. В частности, такие смектиты обычно развиты в основании осадочного чехла на границе с базальтовым субстратом.

Однако, по-видимому, повышенное содержание окисного железа в палагонитах, железистых смектитах и часто встречающихся аморфных железистых фазах не обязательно должно всегда связываться с подводной гидротермальной деятельностью. М. Хоффер описал очень интересные игольчатые железистые смектиты, формирующиеся за счет использования кремнезема диатомей и железа, содержащегося в придонной воде [Hoffert, 1980].

Некоторые авторы обращают внимание на избыточно высокое содержание окисного железа в палагонитах, в измененных кислых стеклах (табл. 1, 2) и во всем объеме новообразований сильно измененных базальтов.

К.Г. Каледа [1988] провел подсчет содержания железа, которое может высвобождаться из базальтов при их преобразованиях, и пришел к заключению, что освобожденного железа не может хватить не только на рудные образования, но даже на синтез селадонит-глауконитовых фаз обычных минералов измененных базальтов. На избыток железа в новообразованных минералах указывали и многие другие исследователи.

Это определилось тем, что упускалось из вида одно важное обстоятельство. Оно заключается в том, что в пироксенах выявлены большие различия содержания железа в составе кристаллов разной размерности, разновременной генерации, и соответственно разного положения в породе. Оказалось, что в крупных фенокристах, микрофенокристах и нитевидных пироксенах интерстиционных промежутков содержание железа (все железо рассчитано как FeO) возрастает в

Таблица 2 Химический состав вулканического стекла и палагонита в базальтах океанов и континентов, вес. Я

Окисел		I		I
	a	δ	a	σ
SiO ₂	49,59	41,05	47,43	44,18
TiO ₂	1,43	2,51	1,97	2,97
Al_2O_3	14,74	11,55	13,27	12,04
FeO	10,77	18,86	12,97	14,30
MnO	0,17	0,002	0,11	0,05
MgO	7,29	3,99	6,18	4,63
CaO	11,49	1,58	11,35	3,95
Na ₂ O	2,42	0,82	3,40	0,34
K ₂ O	0,18	3,00	0,9	0,41

Примечание. І — базальты океанов (среднее из 15 образцов); ІІ — базальты континентов (среднее из 12 образцов); а — сидеромелан; б — палагонит. Океаны: материалы скважин DSDP: скв. 332, 333. 335 рейса 37-го, скв. 407, 409, 410 рейса 49-го, скв. 417A, 417Д, 418 рейса 51—52. Континентальные базальты Исландии [Гептнер и др., 1987], Гавайские острова Оака.

Таблица 3 Средний состав пироксена из базальтов скв. 319 рейса 34 DSDP [Bunch, Center, 1976]

Компонент	энент 1 2		1 2 3 Компонент		1	2	3	
SiO ₂	51,78	51,62	52,25	CaO	18,93	15,98	13,85	
Al_2O_3	3,51	2,50	1,09	Σ	99,32	99,07	99,28	
TiO ₂	0,93	1,07	0,93	Wo	39,9	22,6	26,69	
FeO*	7,46	13,68	22,31	Fs	11,81	22,6	39,97	
MgO	16,71	14,22	8,85	En	48,25	49,97	22,18	

^{*}Все Fe пересчитано как FeO.

Примечание. Приведены средние составы из семи образцов базальтов. Образцы: 1 — крупные фенокристы; 2 — микрофенокристы из основной массы; 3 — тончайшие нитевидные пироксены из интерстиций; Wo — воллостанит, Fs — форстерит, En — энстатит.

2—5 раз и в той же пропорции убывает MgO (табл. 3). В стекловатых базальтах вслед за сидеромелановой коркой постоянно присутствуют базальты с перистометельчатыми структурами, в которых под микроскопом даже трудноразличимы "перья" тончайших, всегда окисленных, нитевидных пироксенов. По-видимому, микролиты пироксенов могут легко окисляться, обогащая осадок и придонную воду железистой мутью, которая без всякого дополнительного гидротермального подтока может обеспечить формирование не только Fe—Al- и Fe-смектитов. но и аморфных железисто-кремнистых фаз. В этих процессах нельзя исключить и участие железоредуцирующих бактерий [Гипергенные . . , 1975]. Важной особенностью этих смектитов является легкость их преобразования в зонах повышенного теплового потока через смешанослойные фазы железистый смектит-слюда в железистые слюды типа селадонит-глауконит, содержащие в своем составе до 5-8% К20 [Дриц, Коссовская, 1986]. Этот процесс был зафиксирован как в рудоносных осадках Красного моря [Бутузова и др., 1979. 1983] на глубинах около 5 м, так и в плиоцен-четвертичных осадках Галапагосской зоны на глубине до 20 м [Varentsov et al., 1983; Курносов, 1986].

Изучение минералообразования осадочного чехла пелагиали позволило прийти к новым выводам: 1) процесс минералообразования имеет массовый аутигенный характер; 2) глинистые минералы характеризуются высокой фемичностью; 3) при процессе осадочного минералообразования идет интенсивное накопление К — элемента, первично чуждого породам океанической коры.

Изменение океанических базальтов. Вывод о том, что базальты являются основной питающей провинцией силикатного и рудного минералоообразования в океанах, поставил новую проблему детального изучения продуктов гидротермально-гальмиролитического преобразования базальтов океанического дна.

Однако изучение базальтов в скважинах DSDP, где они оказались вскрыты под осадочным чехлом на значительную глубину (около 600 м, скв. 332—335 рейсов 37, 45, 46; > 1000 м — скв. 501, 505 рейсов 69, 70), показало, что их преобразования сильно отличаются от поверхностных изменений, связанных с длительным непосредственным соприкосновением с огромными массами воды [Метьюз, 1973; Нагt, 1973; Сколотнев и др., 1988; Chamley, 1981].

В базальты, погребенные под осадочным чехлом, морская вода проникает по трещинам, по микроканалам, связанным с везикулами, по межзерновым контактам и другим проницаемым швам. Это практически полузакрытые системы, в которых соотношения фаз базальт—вода оказываются совершенно иными, чем в поверхностных условиях. Парагенез глинистых минералов в погребенных базальтах оказался отличным от парагенеза в красных глубоководных глинах [Коссовская, Дриц, 1988].

ассоциации минералов базальтах Однако ГЛИНИСТЫХ разного петрохимического и петрографического составов разного геологического положения и возраста являются довольно однотипными. Ведущими минералами оказались Mg---Fe-сапониты и селадонит. В.Б. Курносов предложил выделить эту фацию регионального преобразования верхней части базальтового слоя под названием "смектитовая" фация [Курносов, 1986]. Авторы же предлагают название. более соответствующее основным индикаторным минералам этого уровня изменения базальтов, а именно "с а понит - селадонитовая фация". Верхний предел температур формирования и существования этой региональной фации преобразованных океанических базальтов не превышает 200-250°С, судя по температурам, замеренным в глубокой скважине в Рейнфорде (Исландия), и в скв. 501 и 504 [Honnorez et al., 1983; Noack et al., 1983; и др.], а также по данным [Mottle et al., 1979; и др.]. При более высоких экспериментальным температурах, по-видимому, начинают доминировать корренситы, хотя это не единственный фактор их образования (Коссовская, Дриц. 1988).

Этой новой и важной проблеме посвящено сейчас много работ [Коссовская, Шутов, 1984; Шутов, 1982; Симанович и др., 1988; Каледа, 1988; Дриц, Коссовская, 1989; Курносов, 1986]. Среди исследователей пока нет единодушия в выделении этапов и стадий преобразования базальтов, равно как и механизма, обусловливающего формирование новообразованных ассоциаций.

В.Д. Шутов [1982] предложил называть сапонит-селадонитовую фацию фацией "эпигенеза погруженных базальтов". Это, пожалуй, наиболее удачное и емкое название для этого типа преобразований. Этапы и стадии преобразования базальтов еще ждут своего окончательного "парагенетического" и генетического объяснения, тем более что состав минералов, их представляющих, отличается во всем Мировом океане большим постоянством.

Мы останавливаемся здесь главным образом на глинистых минералах. На самом деле парагенезы минералов и их переходы один в другой сложнее. Нужно подчеркнуть, что механизм исчезновения Mg—Fe-сапонитов и превращение их в железистые смектиты, а может быть, частично и в палыгорскит, составляющий также важнейший минерал нижней части осадочного слоя, кристаллохимически

пока не ясен. Остается много вопросов и в отношении наиболее закрытых и горячих систем базальтов — с появляющимися корренситами, тальками, гидроталькитом и сульфидами [Коссовская, Дриц, 1988; Курносов, 1986]. Недостаточно точно определены еще и места массового образования аутигенных калиевых полевых шпатов и глауконит-селадонита, хотя, по имеющимся данным, эти минералы тяготеют все же к более низкотемпературным системам, близким к поверхностным.

Совсем недавно С.Г. Сколотнев и др. [1988] изучили склоны и подножия двух гайотов Магеллановых гор. Авторами была прослежена гамма последовательных изменений глинистых минералов по мере подводного физического разрушения базальтов и измельчения материала вплоть до появления пород песчаной и алевритово-глинистой размерности. Состав глинистых минералов в последних оказался кристаллохимически очень близким к фоновым железисто-алюминиевым смектитам красных пелагических глин. Обнаруженная градационная слоистость в вулканогенных песчаниках дает основания считать возможным широкий разнос этого материала по океаническому дну мутьевыми потоками.

Сложность состава ассоциаций новообразованных минералов при подводном. а иногда и наземном разрушении вулканических гор в океанах продемонстрировали недавно А. Шамлей и др. [Chamley et al., 1985]. Эти авторы изучили состав новообразованных минералов в разрезе вулканогенно-осадочных пород скв. 585 и 585A DSDP, расположенных на одном из гайотов Марианского бассейна. Разрез мощностью 892 м, начинающийся породами аптского возраста и завершающийся плейстоценовыми слоями, разделен на шесть литологических пачек. В нижней части разреза присутствуют мелководные вулканогенные гравийные, гравийно-конгломератовые, песчанистые слои, характеризующиеся большим разнообразием состава аутигенных минералов, среди которых постоянно присутствуют смектиты разного состава, иллит, хлорит, анальцим и ряд других новообразований. Выделено несколько типов смектитов. Однако без установления фациальных обстановок отложения осадков и парагенетических ассоциаций в изученных породах разобраться в их генезисе трудно. Более обычны, появляющиеся с глубины около 500 м верхнеальбские и кампанские слои, а также вышележащие породы, в которых появляются цеолитовые алевролиты, карбонатные и кремнистые породы, в которых присутствуют Fe—Alдиоктаэдрические смектиты с различной морфологической характеристикой частиц. В нижней части разреза, вскрытой скв. 585А, обнаружены триоктаэдрические сапониты и селадонит. Несмотря на то, что две последние названные работы в известной степени иллюстрируют возможные смены ассоциаций, свойственных базальтам, ассоциациями, типичными для пелагических глин, минералогическая и кристаллохимическая сущность этих процессов требует дальнейшего изучения. Хотя уже очевидно, что при тектонических подвижках, по мере того как базальты оказываются брекчированными и более доступными для контактов с морской водой, в ходе нарастающих процессов их физической и химической дезиптеграции магнезиально-железистые (мафические) ассоциации глинистых минералов сменяются окисно-железистыми (фемическими). Выразительным примером служат глубоко измененные меловые базальты скв. 417А 51—53-го рейсов DSDP.

Очевидно, в появлении ассоциаций минералов осадочного слоя основная роль принадлежит не трансформационным преобразованиям, а синтезу. Это хорошо иллюстрируется не только на примере близости ассоциаций палагонитов к составу глин, где происходит прямое "наследование" генетической пары железистый смектит-филлипсит, но и на появлении в современных красных глинах филлипситов иного морфогенетического облика — округлых гелеподобных образований с едва намеченными гранями будущих кристаллов [Кос-

совская и др., 1980]. Такие же синтетические округлые образования филлипситов описаны в современных красных глинах М. Хоффером [Hoffert, 1980].

Важно отметить, что в ассоциациях новообразованных минералов в базальтах намечается существование тех же двух "этажей", что и в осадочном слое океанов, Особенно выразительно оно проявляется в массовом появлении в базальтах эоцен-мелового возраста новообразованных калиевых полевых шпатов, замещающих плагиоклазы. В плейстоцен-миоценовых базальтах калиевые полевые шпаты фиксируются значительно реже и обычно только в условиях повышенных значений теплового потока. Появление аутигенных калиевых полевых шпатов (содержание К2О достигает в них 13-15%) способствует возрастанию К2О и в валовом составе пород до 1,5-2,5 \$ [Симанович, 1979]. Широкое распространение высококалиевых полевых шпатов в кампан-альбских кластогенных породах скв. 585 отмечают А. Шамлей и др. [Champley et al., 1985]. Но особенно интересно, что при микрозондовом изучении образца аптского возраста эти авторы обнаружили около 15% частиц от общего их содержания, представленных алюминиевыми гидроокислами, содержащими 79% Al₂O₃. Кроме того, в образце присутствовал триоктаздрический смектит и титаноавгит при отсутствии полевых шпатов. Это одно из свидетельств сильнейшей реорганизации первичного материала базальтоидов при формировании новой системы минералов, устойчивой в условиях свободного доступа морской воды. Интенсивное накопление К новообразованными минералами как осадочного слоя, так и преобразованных базальтов с одновременным накоплением ряда микроэлементов, характерных для кислых пород: Sr, Rb, Ba, V и др., позволило выдвинуть концепцию начальной континентализации пород океанической коры, идущей при температурах, свойственных осадочным процессам (Коссовская и др., 1981: Коссовская, Шутов, 1984].

ГЕОМИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОКРИСТАЛЛОХИМИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Геоминералогия и геокристаллохимия являются дочерними дисциплинами литологии, которые возникли на стыке осадочной петрографии, генетической минералогии, кристаллографии и кристаллохимии.

Задачи генетической минералогии сформулировал впервые В.И. Вернадский и широко развил А.Е. Ферсман. В.И. Вернадский определил задачи генетической минералогии как изучение в пространстве и времени истории Земли как истории соединений атомов—молекул—кристаллов. Впервые перед генетической минералогией была поставлена глобальная задача изучения истории земной коры как истории химических процессов, находящих свое воплощение в минералах.

Глобальные проблемы, поставленные В.И. Вернадским перед генетической минералогией и геохимией, — познание истории формирования оболочек Земли на уровне изучения истории и распределения химических элементов и их соединений в минералы, постепенно перешли к геохимии, а классическая минералогия во многом вернулась в ранг описательных наук. При этом генетическая минералогия занималась главным образом описанием и классификацией месторождений полезных ископаемых, связанных с кристаллическими магматогенными породами. Попытки ввести новые минералогические дисциплины: онтогению минералов и топоминералогию, наследующую идеи А.Е. Ферсмана о химикогеографическом районировании Земли, не заполнили того разрыва, который образовался между геохимией и минералогией. На первый план вышли исследования по типоморфизму минералов, носящие во многом прикладной характер.

Следует иметь в виду, что традиции классической минералогии на долгом пути ее развития складывались главным образом на основе изучения "макрообъектов", крупнокристаллических минералов магматических, метаморфических

и гидротермальных пород, формирующихся в определенных термодинамически устойчивых условиях. Эти минералы и их индикаторные характеристики легко поддавались изначальной оптической идентификации и извлечению из пород для дальнейшего изучения (в настоящее время уже с применением необходимого комплекса прецизионных работ).

Совсем в другом положении оказалась минералогия осадочных пород, широкие и планомерные исследования в области которой начались только в 30-х годах. Минералы осадочных пород, а особенно глинистые минералы, которым посвящена эта книга, оказались доступными для изучения только в связи с внедрением физических методов, начавшимся 35—40 лет тому назад. Гигантский скачок в развитии этих методов позволил подойти к изучению глинистых минералов на качественно новом уровне.

Казалось, открылись широкие возможности сочетания геохимических и минералогических исследований для решения различных литологических задач. Однако это не осуществилось. И многие важные геохимичекие проблемы, например эволюция глинистого вещества в истории Земли, представленная фундаментальными работами А.Б. Ронова и др., рассматривались только на уровне истории поведения элементов. Это не позволило понять реальный ход процесса геологической эволюции фазового состава глин, так как отсутствовало вещественное минералогическое воплощение самой сущности процесса, отраженное в минералогических и кристаллохимических характеристиках конкретных глинистых минералов. слагающих глины.

Задачи, связанные с всесторонним изучением эволюции пород верхней оболочки Земли, привели к появлению двух тесно связанных и взаимно дополняющих научных направлений — геокристаллохимии и геоминералогии осадочных пород. Задачи геокристаллохимии состоят главным образом в выявлении взаимосвязей между кристаллической структурой, химическим составом и условиями образования породообразующих минералов и в установлении на этой основе их индикаторных характеристик. Актуальные задачи этого направления состоят также в изучении структурного механизма образования и преобразования породообразующих минералов на фоне геологической эволюции осадочных пород. Таким образом, основу геокристаллохимии составляет синтез кристаллохимического и литолого-минералогического подходов, направленный на реконструкцию различных геологических процессов и обстановок. Впервые термин "геокристаллохимия" был введен Н.В. Беловым [1976] при разработке кристаллохимической модели дифференциации магматического расплава и последующей истории разрушения минералов при выветривании на поверхности Земли, а также авторами, работы применительно к глинистым минералам [Кристаллохимия..., 1975].

Геоминералогия (или геодинамическая минералогия) [Коссовская, 1980] зародилась в рамках задач петрографии осадочных пород, сформулированных Л.В. Пустоваловым [1940]. В течение последних лет это направление получило свое теоретическое и методическое оформление.

Важно подчеркнуть своеобразие развития путей геоминералогии: в своем развитии она шла не от минералов (отдельных разобщенных объектов) и не от классов или групп минералов (например, сульфидов, галоидов, окислов и т.д.), а от определенных минеральных парагенезов — сообществ минералов, слагающих определенные генетические типы пород, которые, в свою очередь, образуют как бы последующие генетические иерархии — фации, фациальные комплексы, формации, формационные ряды — геологические тела, характеризующие этапы геологического развития тех или иных структурных элементов Земли. Для геоминералогии характерен системный подход, т.е. рассмотрение минерального состава пород как определенных типовых парагенетических ассоциаций и выяснение истории существования в эволюции этих систем. Закономерно, что и

геокристаллохимия, и геоминералогия зародились в Геологическом институте АН СССР и на протяжении всей истории своего развития находились в тесной связи с другими геологическими направлениями при решении фундаментальных комплексных проблем.

Одним из ведущих принципов геоминералогии и геокристаллохимии явилось проведение исследований на трех иеархически связанных методических уровнях: во-первых, изучение объектов с ясной геологической ситуацией, полупри помощи структурно-формационных и литолого-фациальных исследований; во-вторых, это стадиальный минералого-петрографический анализ, при котором породы рассматриваются как определенные закономерные сочетания: а) породообразующих компонентов (в кластогенных породах кварца. полевых шпатов и обломков пород, с сопровождающими их акцессориями); б) глинистых минералов, служащих как бы промежуточным звеном между обломочными компонентами — по их возможному частично первичному происхождению, и новообразованными аутигенными минералами — по их способности СЛУЖИТЬ ИНДИКАТОРАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ СЕДИментогенеза и постседиментационных преобразований: в) аутигенных хемогенных минералов (цеолиты, карбонаты и др.), являющихся наряду с глинистыми минералами также чуткими индикаторами обстановки формирования и изменения пород. Целью этого подхода являются установление генетических связей обломочных, трансформированных и новообразованных компонентов, равно как и их индикаторные характеристики, возникающие на разных стадиях формирования пород, начиная от разрушения источников сноса и кончая региональным эпигенезом и метагенезом, исчезновением качеств осадочных пород и переходом их в метаморфические образования. Было показано, что только таким путем может быть установлена вся история формирования силикатных кластогенных кластогенно-хемогенных и биогенных отложений, слагающих определенные формационные комплексы, отражающие этапы развития данной геологической структуры. Третий уровень — выбор индикаторных минералов, типоморфные и кристаллохимические характеристики которых могут отражать различные типы или стадии осадочного процесса.

Если первый уровень осуществляется комплексными полевыми исследованиями, второй — прежде всего микроскопическим изучением, то третий уровень наряду с микроскопией требует применения разнообразного комлекса современных физических и химических методов, аналитические возможности которых применительно к изучению структуры и состава минералов непрерывно расширяются.

Естественно, что одной из кардинальных задач, от решения которой зависит успех исследований, является выбор индикаторных минералов и рациональных аналитических методов их изучения. Этот выбор должен определяться конкретными задачами, стоящими при решении той или иной актуальной геологической проблемы.

В итоге две тесно связанные дисциплины — геоминералогию и геокристаллохимию — можно охарактеризовать как науки, изучающие процессы и механизм формирования, существование и преобразование ключевых индикаторных минералов и минеральных парагенезов в важнейших геологических типах осадочных, вулканических и метаморфических пород, в условиях верхней оболочки литосферы, при температурах и давлениях, допускающих образование и существование минеральных видов, свойственных осадочным образованиям.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ СМЕКТИТЫ

провлемы изучения смектитов

Среди глинистых образований особенно широко распространены минералы, объединенные под групповым названием "смектиты" [Mering, 1975]. Их характерной особенностью является способность к внутрикристаллическому набуханию.

Смектиты представляют собой весьма сложную группу минералов, встречающуюся в самых разнообразных геологических обстановках верхней оболочки земной коры и отличающуюся очень широким диапазоном вариаций структурнокристаллохимических характеристик. Несмотря на огромное число работ, посъященных исследованию смектитов, до последнего времени многие вопросы, связанные с выяснением условий их формирования и генетической типизацией, не были разработаны. Основным недостатком изучения смектитов являлось то, что даже в последних наиболее полных структурно-кристаллохимических классификациях смектитов отсутствует геологическая привязка и генетическая интерпретация выделяемых минеральных разновидностей. Задача геокристаллохимического подхода состоит в заполнении этого пробела, т.е. в выявлении индикаторных кристаллохимических особенностей смектитов для разных геологических сред и процессов.

Несколько лет назад авторами была рассмотрена проблема генезиса разных типов породообразующих диоктаэдрических смектитов, обнаруженных в различных геологических обстановках континентов и океанов, предложена первая геокристаллохимическая классификация этого важного и разнообразного семейства слоистых силикатов, проанализированы возможные механизмы их образования [Дриц, Коссовская, 1980]. Всестороннее исследование группы смектитов представляет особый интерес по следующим причинам. Смектиты являются минералами, легко образующимися в широком диапазоне физико-химических и термодинамических условий. Они широко распространены в почвах, современных и древних корах выветривания, в разнообразных типах осадочных и вулканогенно-осадочных пород, часто являются основным компонентом в различных образованиях, связанных с гидротермальной деятельностью, в прослоях кислой пирокластики и т.д. Важно подчеркнуть, что в пределах различных геологофациальных обстановок континентальных блоков с их мощной сиалической корой и преимущественным развитием кислого эксплозивного вулканизма как на платформах, так и в геосинклиналях развиты преимущественно Al- и Al-Feсмектиты.

Результаты исследования, полученные как при изучении современных осадков, так и материалов глубоководного бурения, показали, что смектиты являются породообразующими минералами, присутствующими буквально во всех типах пород осадочного чехла океанов (пелагические глины, карбонатные и кремнистые отложения, железомарганцевые конкреции и рудоносные осадки). Принципиально важным оказалось то, что в пелагиали осадочного слоя океанов одним 18 из основных компонентов являются фоновые диоктаэдрические Fe³⁺—Al-смектиты. Их формирование связывается главным образом с разложением базальтовой кластики на океаническом дне [Коссовская и др., 1975; Дриц, Коссовская, 1980].

В металлоносных осадках рифтовых областей морей и океанов основным компонентом оказались нонтрониты — высокожелезистые Fe³⁺-смектиты [Bischoff, 1972; Бутузова и др., 1979, 1983].

То внимание, которое было сконцентрировано в литературе на диоктаэдрических смектитах, связано как с широчайшим диапазоном обстановок распространения и генезиса этих минералов, так и с тем, что триоктаэдрические смектиты еще несколько лет тому назад не могли быть причислены к породообразующим минералам — индикаторам различных типов осадочных процессов.

Исследование пород магматического субстрата океанического дна в последние 10 лет показало исключительно широкую распространенность в продуктах гидротермально-гальмиролитического преобразования базальтоидов триоктаэдрических смектитов Mg-и Mg—Fe-сапонитов. Их геокристаллохимической классификации посвящена недавняя работа авторов [Коссовская, Дриц, 1988].

В то же время в глубоко преобразованных базальтоидах, главным образом в брекчированных прослоях и пиллоу-лавах, наблюдается появление и существенное развитие диоктаэдрических смектитов с широким диапазоном кристаллохимических разновидностей — от железистых и железисто-алюминиевых до почти чисто алюминиевых смектитов. Последние появляются как продукты изменения крупных фенокристов плагиоклазов. Кристаллохимические характеристики Fe—Al-смектитов являются практически идентичными смектитами красных глубоководных глин. Этот факт подчеркивает возможность кристаллохимического разнообразия смектитов в осадочном слое океанов [Сколотнев и др., 1988; Chamley, 1985].

Важно подчеркнуть, что условия формирования триоктаэдрических смектитов в процессе преобразования океанических базальтов не являются единственными, где эти минералы играют роль породообразующих. Относительно недавно было установлено, что магнезиальные смектиты распространены также в осадочных породах высокоминерализованных эвапоритовых комплексов. Причем, если в сульфатно-галогенных формациях они встречаются достаточно редко (пока по недостаточно ясным еще причинам, разъяснить которые, возможно, удастся при изучении осадков современных солеродных озер), то неожиданным оказалось их массовое распространение в высокоминерализованных озерах содового типа западных штатов США и Восточной Африки [Dyni, 1976; Jones, Weir, 1983; Tottenhorst, Moor, 1978].

Одна из причин повышенного внимания исследователей к смектитам связана с тем, что они часто являются той первичной кристаллической фазой, с преобразованием которой начинается история возникновения целой группы породообразующих минералов. В частности, к смектитам относится "эмбриональная" кристаллическая фаза, которая при подходящих стехиометрических соотношениях породообразующих элементов — Si, Al, Fe и Mg — образуется из гелей [Eggleton et al., 1987].

Кристаллохимическое разнообразие смектитов и легкость их преобразования при повышении температур и нарастающей минерализации сопутствующих растворов в смешанослойные минаралы, а затем в слюды и(или) хлориты делает особенно важной их детальную геокристаллохимическую типизацию. Она позволяет понять на кристаллохимическом уровне эволюционные возможности перехода мобильных смектитов в более устойчивые и стабильные слоистые силикаты с "закрепленными" межслоевыми промежутками — калием в слюдах или магнием в корренситоподобных минералах и хлоритах.

Из сказанного видно, насколько актуальны сейчас всесторонние геокрис-

таллохимические исследования смектитов. Благоприятными обстоятельствами для этого являются не только распространенность этой группы минералов, но и их потенциальная способность фиксировать в своих тонких кристаллохимических особенностях разнообразие физико-химических и термодинамических обстановок, в которых они рождаются. В кристаллохимии смектитов могут находить отражение весьма различные стороны их генетической истории: 1) особенности породы и(или) минерала-хозяина; 2) среда осадкообразования; 3) механизм образования (например, метасоматическое замещение или синтез из растворов); 4) приспособленность и стабильность существования в определенных диапазонах природных физико-химических обстановок и др.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что успешная разработка геокристаллохимии смектитов зависит не только от степени геолого-минералогической изученности вмещающих смектиты пород, но также от уровня познания их тонких структурных и кристаллохимических характеристик. Решение этой последней задачи наталкивается на ряд сложных проблем, связанных главным образом с высокой дисперсностью смектитов, низкой степенью их структурной упорядоченности, способностью к внутрикристаллическому набуханию, степень которого зависит от многих факторов, в том числе влажности среды и др.

В этих условиях при изучении смектитов и их детальной типизации уже недостаточно применять традиционные методы рентгенографии, химического и термического анализов. Как показывает опыт последних лет, использование при изучении смектитов более широкого комплекса современных физических методов позволяет на качественно новом уровне выявлять такие кристаллохимические и структурно-морфологические особенности смектитов, как пределы вариаций химического состава, степень трехмерной упорядоченности, ближний и дальний порядок в распределении изоморфных катионов, морфология кристаллов, которые как в отдельности, так и в совокупности могут нести важную генетическую информацию [Ципурский и др., 1978; Бутузова и др., 1979; Mering, Oberlin, 1971; Lagaly et al., 1976; Ципурский, Дриц, 1984; Drits, 1987a,b].

Все эти особенности открывают дополнительные возможности для геокристаллохимической типизации смектитов и их использования в качестве индикаторов геологических обстановок.

В этой главе мы вначале рассмотрим вопросы, связанные со структурным изучением смектитов, принципами их геокристаллохимической классификации, а затем обсудим проблемы генетической типизации, закономерности распространения и механизмы образования как диоктаэдрических, так и триоктаэдрических представителей этой группы минералов.

СТРУКТУРА И КРИСТАЛЛОХИМИЯ СМЕКТИТОВ, МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

Смектиты объединяют тонкодисперсные глинистые минералы, общим свойством которых является ярко выраженная способность к внутрикристаллическому набуханию.

В общем случае структуру смектитов можно представить как совокупность силикатных слоев, разделенных межслоевыми промежутками, которые заполнены молекулами воды и обменными катионами. Силикатные слои в таких структурах представляют комбинацию двух тетраэдрических и одной октаэдрической сеток. В соответствии с числом сеток разного типа их называют 2:1 слоями. На рис.2,а,в показаны идеализированные структурные фрагменты 2:1 слоев — двумерные тетраэдрические и октаэдрические сетки, а также ретроспективное изображение 2:1 слоя (рис.3).

Характерная особенность структурного мотива полярных тетраэдрических сеток, образованных соединенными общими "мостиковыми" вершинами тетраэд-

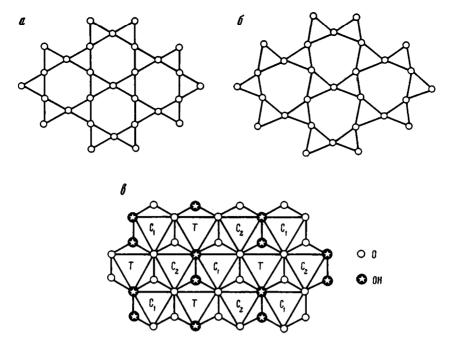


Рис. 2. Нормальные проекции тетраздрической и октаздрической сеток

а — гексагональный мотив тетраэдрической сетки; δ — дитригональный мотив тетраэдрической сетки; δ — октаэдрическая сетка с Γ -транс-октраэдрами и C_1 и C_2 - цис-октаэдрами

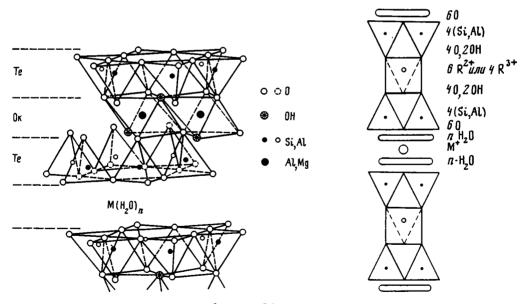


Рис. 3. Ретроспективное изображение 2:1 слоев в смектитах

Рис. 4. Распределение анионов и катионов в элементарной ячейке смектитов

ров, — наличие гексагональных, а в более общем случае дитригональных полостей или петель, образуемых ребрами треугольных оснований тетраэдров и напоминающих структуру пчелиных сот (см. рис.2,б). В 2:1 слоях две тетраэдрические сетки ориентированы навстречу друг другу таким образом, что их "немостиковые" вершины являются одновременно вершинами расположенной между ними октаэдрической сетки. Октаэдрическая координация катионов достигается при этом за счет дополнительных групп ОН, расположенных в проекции на плоскость слоя в центре каждой гексагональной петли тетраэдрической сетки.

В октаэдрической сетке октаэдры соединены боковыми ребрами, причем из шести вершин каждого октаэдра два представлены гидроксильными группами ОН (или атомами фтора), а остальные — атомами кислорода. В этой сетке выделяются транс- и цис-октаэдры. Транс-октаэдрами называются октаэдры, у которых ОНгруппы занимают вершины, связанные телесной диагональю. На рисунке они обозначены буквой Т. Цис-октаэдрами называются октаэдры, у которых ОНгруппы занимают вершины, образующие одно из поделенных ребер. На рис. 2. в видно, что на каждый транс-октаэдр приходится два симметрично независимых цис-октаэдра, обозначенных буквами С1 и С2. Октаэдрические сетки в зависимости от способа заселения катионами подразделяются на диоктаздрические и триоктаэдрические. В сетках диоктаэдрического типа на каждые три позиции приходится одна вакансия, тогда как в триоктаэдрическом варианте октаэдры заполнены катионами. В каждом 2:1 слое через ОН-группы трансоктаэдров и центры гексагональных петель верхней и нижней тетраэдрических сеток можно провести плоскости симметрии, которые можно использовать, в частности, для характеристики азимутальных ориентировок 2:1 слоев смектитов.

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ФОРМУЛ СМЕКТИТОВ

На рис.4 дано изображение 2:1 слоя в проекции на плоскости вс с указанием распределения ионов в элементарной ячейке. Нетрудно видеть, что на половину содержания ячейки приходится анионный состав $O_{10}(OH)_2$, в пределах которого катионы заполняют четыре тетраэдрических и три или две октаэдрических позиций. Число заселенных октаэдров на ячейку определяет принадлежность минералов к триоктаэдрической или диоктаэдрической разновидностям соответственно. В диоктаэдрических структурах октаэдрическими катионами являются, как правило, катионы трехвалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+}), а в триоктаэдрических — катионы двухвалентных металлов (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn и т.д.). Структурные формулы для этих смектитов могут быть представлены следующим образом:

$$\begin{split} &M_{x+y}^+\Big(R_{2-y}^{3+}R_y^{2+}\Big)\big(\mathrm{Si}_{4-x}\mathrm{Al}_x\big)\mathrm{O}_{10}\big(\mathrm{OH}\big)_2\cdot n\mathrm{H}_2\mathrm{O} \\ &M_{x-y}^+\Big(R_{3-y}^{2+}R_y^{3+}\Big)\big(\mathrm{Si}_{4-x}\mathrm{Al}_x\big)\mathrm{O}_{10}\big(\mathrm{OH}\big)_2\cdot n\mathrm{H}_2\mathrm{O}, \end{split} \qquad \text{ триоктаздрические смектиты.} \\ &M_{x+y}^-\Big(R_{3-y}^{2+}\mathrm{Li}_y\Big)\big(\mathrm{Si}_{3-x}\mathrm{Al}_x\big)\mathrm{O}_{10}\big(\mathrm{OH}\big)_2\cdot n\mathrm{H}_2\mathrm{O}. \end{split}$$

Здесь буква M^+ обозначает одновалентные катионы, символ R^{3^+} — трехвалентные катионы, обычно представленные Al и Fe^{3^+} , а R^{2^+} — двухвалентные — Mg и Fe^{2^+} .

При расчете структурных формул обычно предполагается, что суммарная катионная валентность равна +22 в соответствии с составом анионов $O_{10}(OH)_2$. Тетраэдрические позиции обычно занимают Si и Al так, чтобы их сумма равнялась 4. При отсутствии Al дефицит тетраэдрических катионов заполняется 22

 Fe^{3t} . Однако в ряде работ показано, что тетраэдрические позиции могут заселяться Fe^{3t} , несмотря на наличие Al в октаэдрах. Проблемы возникают также при распределении катионов Mg по структурным позициям, так как они могут занимать как октаэдры 2:1 слоев, так и межслоевые промежутки.

Расчет кристаллохимических формул осложняется, когда анионный каркас минерала $O_{10-x}(OH)_{2+x}$ или $O_{10+x}(OH)_{2-x}$. В этих случаях необходимо независимое определение содержания в минерале структурно связанной гидроксильной воды [Дриц и др., 1984]. Ж. Меринг [Mering, 1975] показал, что наличие небольших количеств окислов Al и Fe в качестве примеси существенно влияет на результаты расчета структурных формул смектитов. Например, если к монтмориллониту состава $M_{0,4}^+(Al_{1,6}Mg_{0,4})Si_4O_{10}(OH)_2$ добавить 3π свободного Al, то рассчитанная формула примет вид: $M_{0,47}^+(Al_{1,65}Mg_{0,35})(Si_{3,9}Al_{0,1})O_{10}(OH)_2$. Таким образом, наличие столь незначительной примеси достаточно, чтобы приписать почти одну четверть отрицательного заряда тетраэдрическим сеткам, которого в них вовсе не содержится.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ

Среди диоктаздрических разновидностей смектитов выделяются собственно монтмориллониты, бейделлиты и нонтрониты.

К монтмориллонитам относятся разновидности, средний состав которых выражается следующей структурной формулой:

$$M_x^+Si_4Al_{2-x}(Fe^{2+},Mg)_xO_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$$
,

где x изменяется в довольно широких пределах от 0,1 до 0,6; M — катионы типа Na, Ca, Mg и т.п. Таким образом, характерная особенность монтмориллонитов состоит в том, что отрицательный заряд слоев сосредоточен в октаздрах и обусловлен замещением части катионов трехвалентного алюминия на двухвалентные катионы. Компенсация отрицательного заряда слоев производится катионами M (Na, Ca, Mg и др), расположенными в межслоевых промежутках структуры.

Средний состав бейделлитов выражается структурной формулой

$$M_x(Si_{4-x}Al_x)Al_2O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O.$$

В отличие от монтмориллонитов в структуре этого минерала отрицательный заряд слоев сосредоточен в тетраэдрических сетках и обусловлен замещениями Si^{4+} на Al^{3+} .

А. Вайер и Р. Грин-Келли [Weir, Greene-Kelly, 1962] опубликовали данные о бейделлите из рудника Блек-Джек (штат Айдахо) и привели для него формулу

$$Na_{0,45}K_{0,07}(Al_{1,98}Fe_{0,02})Si_{3,48}Al_{0,52}O_{10}(OH)_2.$$

Идеальная структурная формула нонтронитов близка к формуле бейделлитов, если вместо катионов Al^{3+} поместить катионы Fe^{3+} :

$$M_x(Si_{4-x}Al_x)Fe_2^{3+}O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O.$$

Из этой формулы видно, что в нонтронитах отрицательный заряд слоев сосредоточен, как и в бейделлите, в тетраэдрических сетках. Приведенные выше кристаллохимические формулы справедливы для крайних членов представителей диоктаэдрических смектитов.

В природе распространены минералы промежуточного состава, у которых отрицательный заряд локализован как в октаэдрах, так и тетраэдрах 2:1 слоев.

В настоящее время общепринято называть монтмориллонитами диоктаэдрические богатые алюминием смектиты, у которых величина октаэдрического отрицательного заряда превышает величину тетраэдрического нескомпенси-

рованного заряда. К бейделлитам, напротив, относятся те Al-содержащие смектиты, у которых тетраэдрический заряд больше октаэдрического.

Р. Грим и Г.Кульбицкий (Grim, Kulbitski, 1961) на основании разницы в емкости катионного обмена, химическом составе, поведении при нагревании и после насыщения К и Мg подразделили монтмориллониты на типы Чето и Вайоминг. В частности, монтмориллониты типа Чето содержат существенно больше по сравнению с типом Вайоминг катионов Mg в октаэдрах 2:1 слоев.

Л. Шольц [Schultz, 1969] подразделил тип Чето монтмориллонитов на три подгруппы под названиями Отая, Тататилла и Чамберс. Он также ввел понятие "неидеального" монтмориллонита для тех минералов, чьи образцы отличаются повышенным содержанием Fe³⁺ и характеризуются эндотермическим пиком при 550°С вместо обычного для монтмориллонитов эндоэффекта при 700°С. В табл.4 приводятся химические анализы и кристаллохимические формулы монтмориллонитов, являющихся представителями каждой из выделенных минеральных разновидностей.

В.А.Дриц и А.Г.Коссовская [1980] предложили наиболее общую кристаллохимическую классификацию породообразующих диоктаэдрических смектитов, которая охватывает практически все разнообразие составов, установленных для этих минералов, и связывает их с определенными условиями формирования.

Рассмотрим эту классификацию более подробно. В общем случае структурную формулу диоктаэдрических смектитов можно записать в виде $(Si_{4-x}T_x)(Al_{2-y-z}Fe_z^{3+}R_y^{2+})O_{10}(OH)_2M_{x+y}$ где M — межслоевые катионы Na, K, 1/2 Mg; T — тетраэдрические катионы Al и Fe^{3+} ; R — октаэдрические катионы Mg и Fe^{2+} . Из формулы следует, что параметр x определяет величину заряда, локализованного в тетраэдрах, параметр y — величину октаэдрического заряда, а x+y — величину суммарного слоевого заряда.

Одним из наиболее важных параметров, по которому подразделяются различные разновидности смектитов, является степень их железистости, определяемая величиной z, т.е. содержанием Fe^{3+} в октаэдрических позициях структуры. В зависимости от z все диоктаэдрические смектиты делятся на две большие группы: монтмориллониты и бейделлиты (z≤1,2), с одной стороны, и нонтрониты (z>1.5) — с другой (табл.5). До недавнего времени предполагалось. диоктаэдрические смектиты характеризуются относительно общеслоевым зарядом x+y, в среднем равным 0,33 валентных единиц (в.е.). Однако из имеющихся литературных данных можно убедиться, что существующие представления не совсем точны, так как в природе обнаружено немало диоктаэдрических смектитов, общий слоевой заряд которых на половину ячейки превышает 0.5 в.е. В связи с этим все смектитовые минералы подразделяются на две группы: низко- и высокоразрядные. При этом в названиях оговариваются только высокозарядные разновидности, например высокозарядный монтмориллонит и т.д. В группе высокозарядных смектитов можно выделить также минералы, слоевой заряд которых по разному распределен между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями 2:1 слоев.

Анализ имеющегося литературного материала позволил выявить следующую закономерность. Среди смектитов первой группы ($z \le 1,2$) имеется непрерывный спектр составов, отличающихся степенью железистости. Другими словами, в природе одинаково широко распространены минералы с любым данным значением z в пределах 0—1. Иная картина наблюдается для нонтронитовой группы минералов с z > 1,2. В подавляющем большинстве случаев весь Al входит в тетраэдрические позиции, а в октаэдрах, как правило, содержание этих катионов не превышает 0,2-0,3.

На основании изложенного представляется целесообразным группу

Таблица 4 Химический состав и структурные формулы минеральных разновидностей диоктаэдрических AI и AI—Fe³⁺-смектитов

Компонент	Образцы										
	1	2	3	4	5	6	7				
SrO	_	3,28	6,17	_			_				
SiO ₂	57,50	57,50	56,00	52,78	62,58	60,43	59,30				
Al ₂ O ₃	20,59	20,10	16,2 .	17,91	18,44	20,38	36,11				
Fe ₂ O ₃	3,94	4,25	1,49	0,06+	1,20+	3,66	0,50				
MgO	2,45	3,07	5,25	3,56	7,30	4,52	0,10				
CaO	_	_	-	_	0,08	0,14	0,02				
Na ₂ O	2,87	0,31	0,12	3,19	3,40	3,70	3,98				
K ₂ O		1,11	0,39		0,02	0,04	0,05				
Si	3,89	3,89	4,00	3,98	3,96	3,86	3,48				
Al ^{IV}	0,11	0,11	0,0	0,015	0,035	0,14	0,52				
$\Sigma_{ ext{ text{ t{tert{ text{ $	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0				
Al ^{VI}	1,53	1,49	1,36	1,58	1,34	1,40	1,99				
Ti	0,005	_	-	-	0,005	0,02	0,0				
Fe ³⁺	0,20	0,22	80,0	0,005	0,055	0,17	0,02				
Mg	0,245	0,31	0,56	0,40	0,69	0,43	0,01				
$\Sigma_{ m okt}$	1,98	2,02	2,00	1,98	2,09	2,02	2,02				
Sr	_	0,13	0,25	_	_	_	_				
Na	0,37	0,04	0,02	0,46	0,42	0,46	0,46				
K	_	0,09	0,04	_	_	_	0,02				

Примечание. 1 — монтмориллонит — тип Вайоминг [Chemistry..., 1987]; 2 — монтмориллонит — тип Вайоминг [Eberl et al., 1986]; 3 — монтмориллонит — тип Чето [Eberl et al., 1986]; 4 — монтмориллонит — тип Тататилла; 5 — монтмориллонит — тип Отая; 6 — монтмориллонит — тип Чамберс; 7 — бейделлит из рудника Блэк Джек [Chemistry..., 1987].

монтмориллонитов и бейделлитов разбить в зависимости от величины z на три подгруппы: алюминиевую, или маложелезистую (z<0,25), алюминий-железистую, или среднежелезистую (0,25< z<0,5) и железисто-алюминиевую, или высокожелезистую (0,5< z<1,0) (табл. 6).

Представителей первой подгруппы предлагается называть собственно монтмориллонитами и бейделлитами, представителей второй — $Al-Fe^{3+}$ -монтмориллонитами, представителей третьей — Fe^{3+} —Al-монтмориллонитами и Fe^{3+} —Al-бейделлитами.

М.Бригатти и Л.Поппи [Brigatti, Poppi, 1981] провели статистический анализ химических составов богатых алюминием диоктаэдрических смектитов, с тем чтобы на основе мультивариантного анализа, параметров, характеризующих переменный катионный состав минералов, выделить кристаллохимические группы, между которыми существуют заметные дискриминационные отличия.

Вслед за Л.Шольцем они выделили те же шесть групп (Вайоминг, Тататилла, Отая, Чамберс, не идеальный монтмориллонит и бейделлит) и привели для них пределы изменения катионного состава в тетраэдрах и октаэдрах смектитовых слоев. Недавно А.Алберти и М.Бригатти [Alberti, Brigatti, 1985] провели повторный статистический анализ богатых алюминием смектитов и показали, что дискриминационные различия между смектитами типа Отая и Чамберс несущественны.

Все выделенные этими авторами группы Al-диоктаэдрических смектитов, как

Таблица 5

Химические составы и структурные формулы высокожелезистых диоктаздрических смектитов

Компонент			Образцы		
	1	2	3	4	5
SiO ₂	49,29	45,96	53,12	41,41	45,8
N ₂ O ₃	13,47	11,01	0,36	5,48	0,70
€ ₂ O ₃	13,45	14,49	29,64	29,89	45,30
ИgO	2,10	4,03	2,49	0,66	0,30
CaO	2,07	3,16	1,51	2,07	_
√a ₂ O	0,13	0,70	_	0,04	3,55
C ₂ O	0,67	0,77	0,30	0,01	_
H ₂ O-)					
120+1	18,64	19,73	12,50	20,40	4,30
2	99,92	99,85	100,00	99,98	99,95
Si	3,77	3,65	4,00	3,52	3,40
¹ IA	0,23	0,35	_	0,48	0,07
e IV	-	_	_	_	0,53
u ^{vī}	0,99	0,68	0,02	0,06	-
ie ³⁺	0,78	0,87	1,70	1,91	2,00
Лg	0,24	0,48	0,28	0,08	0,03
OKT	2,01	2,03	2,00	2,05	2,03
à	0,17	0,27	0,24	0,18	0,51
L a	0,02	0,11	_	0,005	-
	0,07	0,08	0,06	-	-

Примечание. Образцы: 1 — Fe—Al-монтмориллонит [Brigatti, 1983]; 2 — Fe—Al-бейделлит [Brigatti, 1983]; 3 — высокозарядный тетракремнийнонтронит [Eggleton, 1977]; 4 — нонтроонит [Eggleton, 1977]; 5 — тетраферринонтронит [Goodman et al., 1976].

это видно из данных табл.7, укладываются в классификационную схему В.А. Дрица и А.Г.Коссовской [1980].

Нонтронитовые минералы. как νже упоминалось. обычно бедны октаэдрическими катионами Al. Поэтому среди этих минералов целесообразно выделить подгруппы в зависимости от величины общего слоевого заряда, от природы трехвалентных тетраэдрических катионов и от позиций, в которых локализован отрицательный заряд 2:1 слоев. Если заряд локализован в октаэдрах, то соответствующие разновидности предлагается называть тетракремнийнонтронит ($(x+y) \ge 0.5$) или высокозарядный тетракремнийнонтронит ($(x+y) \le 0.5$). Эта подгруппа является аналогом монтмориллонитов с их соответствующим подразделением на собственно монтмориллониты И высокозарядные монтмориллониты. Если заряд сконцентрирован в тетраэдрах и обусловлен замещением Si на Al, то выделяются железистые аналоги бейделлитов собственно нонтрониты. Соответственно если тетраэдрический заряд связан с присутствием катионов Fe³⁺, то такие разновидности можно называть тетраферринонтронитом. Химический состав типичных нонтронитов представлен в табл.5.

Идеализированные усредненные кристаллохимические формулы и соответствующие наименования для всех выделенных разновидностей диоктаэдрических смектитов приведены в табл.6. Следует подчеркнуть, что в предложенной классификации не содержится каких-либо новых названий, что упрощает ее использование. Одно из важных достоинств данной классификации заключает-26

Таблица 6 Кристаллохимическая классификация породообразующих смектитов

Разновидности смектитов	Диоктаздрические смектиты со структурной формулой $\mathrm{M}_{x+y}^+ig(\mathrm{Al}_{2-y-z}\mathrm{Fe}_z^{3+}\mathrm{R}_y^{2+}ig)(\mathrm{Si}_{4-x}\mathrm{Al}_x)\mathrm{O}_{10}\left(\mathrm{OH}\right)_2\cdot\mathrm{nH}_2\mathrm{O}$						
		Степенъ железистост	и				
Слоевой (х+у) и тетраздрический (х) заряды	$0 < Z \leqslant 0.25$	$0.25 < Z \leqslant 0.5$	0,5 < Z ≤ 1	Z>1			
Низкозарядные монтмориллониты и нонтрониты $0.2<(x+y)\leqslant 0.5$	Al -монтмориллонит, $Z < 0.05$ $Al_{1.75}Mg_{0.25}XSi_{3.85}Al_{0.15}$ $0.25 < y < 0.4$	Al —Fe-монтмориллонит $\left(Al_{1,35}Fe_{0,35}R_{0,3}^{2+}\right)\!\!\left(Si_{3,85}Al_{0,15}\right)$	$Fe-Al-монтмориллонит \left(Al_{0,9}Fe_{0,9}^{3+}R_{0,2}^{2+}\right)\left(Si_{3,85}Al_{0,15}\right)$	Тетракремнийнонтронит $\left(\mathrm{Fe}_{1,0}^{3+}\mathrm{R}_{0,20}^{2+}\right)\!\left(\mathrm{Si}_{3,95}\mathrm{Al}_{0,05}\right)$			
$0 \le x \le 0.25$ 0.15 < y < 0.30	Монтмориллонит, $Z > 0.05$ $(Al_{1.5}Fe_{0.25}^{3+}Mg_{0.25})(Si_{3.85}Al_{0.15})$						
Высокозарядные монтмориллониты и нонтрониты $0.5 < (x+y), 0 \le x < 0.25$	Монтмориллонит $^{\bullet}$ ($Al_{1,4}Fe_{0,1}^{3+}Mg_{0,5}$)($Si_{3,85}Al_{0,15}$)	Al —Fе-монтмориллонит* $ \left(Al_{1,15}Fe_{0,25}^{2+}R_{0,5}^{2+}\right) \! \left(Si_{3,85}Al_{0,15}\right) $	Fe—Al-монтмориллонит * (Al _{0,9} Fe $_{0,7}^{3+}$ R $_{0,4}^{2+}$)(Si _{3,85} Al _{0,15})	Тетракремнийнонтронит $^{\bullet}$ $\left(Fe_{1,5}^{3+}R_{0,5}^{2+}\right)\!\!\left(Si_{3,95}Al_{0,05}\right)$			
Вейделлиты и высоко- зарядные нонтрониты $x>0,25$ $y \leqslant x$	Al-бейделлит (Al _{1,9} Mg _{0,1})(Si _{3,6} Al _{0,4})	Al —Fe-бейделлит $\left(Al_{1,45}Fe_{0,35}^{3+}R_{0,2}^{2+}\right)\!\!\left(Si_{3,6}Al_{0,4}\right)$	Fe—Al-бейделлит $\left(\mathrm{Al}_{0,9}\mathrm{Fe}_{0,9}^{3+}\mathrm{R}_{0,2}^{2+}\right)\!\left(\mathrm{Si}_{3,6}\mathrm{Al}_{0,4}\right)$	Нонтронит $(Fe_{2\gamma}^{3+}R_{y}^{2+})(Si_{3,6}Al_{0,4})$ Тетраферринонтронит $(Fe_{2\gamma}^{3+}R_{y}^{2+})[Si_{3,6}(Fe^{3+}Al)_{0,4}]$ $Fe_{IV}^{3+}>Al_{IV}^{3+}$			

Разновидности смектитов		Триоктаэдрические смектиты со структурной формулой $M_x^+ig(Mg_{3-z}Fe_z^{2+}ig)ig(Si_{4-x}Al_xig)O_{10}ig(OHig)_2\cdot nH_2O$							
		Степень железист	гости						
Слоевой заряд	0 < Z < 0.75	0.75 < Z < 1.5	$1.5 < Z \leqslant 2.25$	$2,25 < Z \leq 3,0$					
Низкозарядные разновидности $0.15 \le x < 0.5$	Сапонит $(Mg_{2,4}Fe_{0,6})(Si_{3,8}Al_{0,2})$	$ m Mg-Fe^{2+}$ -сапонит $ m (Mg_2Fe_1^{2+})(Si_{3,8}Al_{0,2})$	Fe^{2+} —Мg-сапонит $\left(Mg_1Fe_2^{2+}\right)\left(Si_{3,g}Al_{0,2}\right)$	Fe ²⁺ -сапонит (?)					
Высокозарядные разновидности	Сапонит* (Mg _{2,4} Fe _{0,6})(Si _{3,4} Al _{0,6})	Mg —Fe-сапонит* $(Mg_2Fe_1^{2+})(Si_{3,4}Al_{0,6})$	Fe^{2+} —Mg-сапонит* $(Mg_1Fe_2^{2+})(Si_{3,4}Al_{0,6})$	$(Mg_{0,7}Fe_{2,3}^{2+})(Si_{3,4}Al_{0,6})$					

разновидности $x \ge 0.5$

*Высокозарядный

Таблица 7 Химический состав подгрупп смектитов, богатых аллюминием

Классификация по М. Вригатти и Л.Поппи [Brigatti, Роррі, 1981]	Al VI	Fe VI	Mg VI	Al IV	Заряд слоя	Классификация по В.А.Дриц, А.Г.Коссовской [1980]
Тататилла	1,72-1,57	0,00-0,05	0,25-0,43	0,05-0,25	0,30-0,50	Al-монтморил- лонит
Вайоминг	1,50-1,57	0,15-0,30	0,15-0,30	0,05-0,20	0,30-0,43	Монтмориллонит
Чето	1,30–1,50	0,05,-0,25	0,30-0,60	0,00-0,20	0,50-0,65	Монтморил- лонит
Бейделлит	1,50-2,00	0,00-0,30	0,00-0,30	0,25-0,50	0,35-0,70	Бейделлит
Al—Fe- бейделлит	1,30–1,50	0,30-0,50	0,00-0,30	0,25-0,50	0,35-0,70	Al—Ге-бейделлит
Не идеальный монтморил- лонит	1,00–1,35	0,30-0,60	0,20-0,50	0,10-0,25	0,40–0,60	Al—Fe-монтмо- риллонит

Высокозарядный.

ся в том, что выделенные в ней группы и подгруппы характеризовались вполне определенными геологическими обстановками, в которых они были встречены. Накопленный новый материал подтвердил правомочность этой классификации.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ

Среди триоктаздрических разновидностей наиболее широко распространены сапониты, идеализированный состав которых определяется формулой.

$$M_x^+ (Mg_{3-z}Fe_z^{2+})_3 (Si_{4-x}Al_x) O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O.$$

А.Г. Коссовская и В.А. Дриц [1988] предложили в зависимости от величины x выделять низкозарядные (0,15 $\leq x <$ 0,5) и высокозарядные (x > 0,5) сапониты.

По степени железистости сапониты подразделяются на четыре группы, для обозначения которых используется простая символика: Mg-сапонит ($0 < z \le 0,75$), Mg—Fe²⁺-сапонит ($0,75 < z \le 1,5$), Fe²⁺—Mg-сапонит ($1,5 < z \le 2,25$) и Fe²⁺-сапонит ($1,5 < z \le 2,25$) (см. табл. 6).

Триоктаэдрическим аналогом монториллонитов служат стивенситы, отрицательный заряд которых локализован в октаэдрах за счет наличия вакантных октаэдрических позиций. Идеализированная формула стивенсита имеет вид

$$M_{2x}^+(Mg_{3-x}\square_x)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$$
,

где x соответствует числу вакантных позиций, обозначаемых символом \square .

Следует отметить, что в природе обнаружен триоктаэдрический смектит, в котором, несмотря на то что сумма октаэдрических катионов на половину элементарной ячейки меньше трех, отрицательный заряд 2:1 слоев обусловлен замещением Si на Al в тетраэдрах. Кристаллохимическая формула такой разно-

видности смектитов имеет вид

$$M_x^+(Si_{4-x}Al_x)(Mg_{3(1-y)}Al_{2y}\square_y)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O.$$

Например, при y = 0.3 минерал имеет состав

$$M_x^+$$
 (Si_{4-x}Al_x)(Mg_{2,1}Al_{0,6})_{2,7}O₁₀ (OH)₂·nH₂O,

близкий триоктаэрическому смектиту, обнаруженному в пермских соленосных комплексах Приуралья [Коссовская и др., 1971]. Таким образом, по распределению зарядов данный минерал относится к сапонитам, а по сумме октаэдрических катионов — к стивенситам. В дальнейшем мы будем называть его Mg—Al-сапонитом.

Гекторит, как и стивенсит, является триоктаэдрическим аналогом монтмориллонита, но отрицательный заряд в этом минерале обусловлен замещением в октаэдрах катионов Mg на Li.

Под названием свинфордит описан Li-содержащий смектит, промежуточный по составу между ди- и триоктаэдрическими разновидностями. Формула минерала имеет вид

$$\left(\mathrm{Al}_{\,0,83}\mathrm{Fe}_{\,0,08}^{\,3+}\mathrm{Fe}_{\,0,05}^{\,2+}\mathrm{Mg}_{\,0,65}\mathrm{Li}_{\,0,88}\right)_{2,49}\left(\mathrm{Si}_{\,3,83}\,\mathrm{Al}_{\,0,17}\right)\mathrm{O}_{\,10}\left(\mathrm{OH}_{\,1,67}\mathrm{F}_{\,0,33}\right)\!.$$

Среди других смектитов можно отметить Zn-содержащий сауконит и Cr-со-держащий волконскоит.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СМЕКТИТОВ ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ:

Для полной характеристики структуры смектита требуется установить химический состав и особенности строения 2:1 слоев, состав и анионно-катионную конфигурацию межслоевых промежутков и способ взаимного пространственного расположения этих структурных элементов. Решение подобной задачи, как уже упоминалось, осложняется высокой дисперсностью смектитов и очень низкой степенью их общей структурной упорядоченности. В этих условиях при структурных исследованиях часто приходится ограничиваться лишь относительно грубыми приближениями, основанными главным образом на методе проб и ошибок и знании общих кристаллохимических закономерностей строения слоистых силикатов.

Характер наложения слоев в структуре смектитов. Из-за высокой дисперсности и низкой структурной упорядоченности информацию о способе взаимного наложения слоев в структуре смектитов можно получить лишь на основе анализа дифрактограмм, полученных от порошковых препаратов с изотропным распределением частиц. В зависимости от типа рефлексов, наблюдаемых на таких картинах, по степени упорядоченности пространственного расположения слоев можно выделить три основных типа смектитов с турбостратической, полубеспорядочной и трехмерноупорядоченной структурами, между которыми возможны серии непрерывных переходов.

Кристаллы смектитов с турбостратической структурой характеризуются двумя возможными типами дефектов упаковки последовательных слоев. В одном из них реализуются неупорядоченные развороты слоев вокруг нормали к ним на произвольные углы (ориентационные дефекты упаковки), в другом — при сохранении параллельности осей a и b — слои беспорядочно смещены относительно друг друга на произвольные отрезки в произвольных направлениях (латеральные дефекты упаковки). Естественно, что оба типа дефектов могут сосуществовать в одном кристалле. Ни методы рентгеноструктурного анализа, ни за

электронографический метод косых текстур не позволяют столь непринужденно различать природу дефектов в кристаллах смектитов с турбостратической структурой, как это удается сделать с помощью микродифракционных исследований. Действительно, неупорядоченные развороты последовательных слоев немедленно проявятся на микродифракционной картине. Вместо точечных отражений на электронограммах появятся дужки или даже непрерывные кольца, непосредственно отражающие закон распределения ориентировок разных слоев в объеме исследуемого микрокристалла. С другой стороны, дифракционные картины от частиц, образованных совокупностью 2:1 слоев, смещенных относительно друг друга на произвольные отрезки, но с сохранением параллельности осей a и b, внешне не отличимы от точечных электронограмм истинных монокристаллов.

Таким образом, уже чисто визуальное изучение микродифракционных картин от частиц смектитов позволяет сделать вывод о природе дефектов упаковки, обусловивших их турбостратическую структуру.

В табл. 8 приводятся межплоскостные расстояния, соответствующие полосам двумерной дифракции, для разных минеральных разновидностей смектитов. Важное диагностическое значение имеет положение рефлексов 06,33. Межплоскостное расстояние этого максимума $d_{(06)}$ позволяет оценить с точностью до 0,25% параметр b ячейки смектита: b=6 $d_{(06)}$ и таким образом отличать диоктаэдрические и триоктаэдрические минералы. Обычно диоктаэдрические смектиты (за исключением их высокожелезистых аналогов типа нонтронита и тетраферринонтронита) имеют $d_{(06)} \leqslant 1,51$ Å, тогда как для триоктаэдрических смектитов $d_{(06)}$ обычно больше, чем 1,52 Å.

Смектиты с полубеспорядочной структурой дают сравнительно острые рефлексы hkl с k=3 n, что свидетельствует о некоторой пространственной упорядоченности слоев. Нарушения в характере наложения слоев связаны главным образом с их смещением вдоль оси b на отрезки, кратные b/3, или с поворотами на углы, кратные $n \cdot 60^\circ$.

Наконец, некоторые структуры смектитов имеют достаточно строго упорядоченное расположение слоев в пространстве, что приводит к появлению на дифракционных картинах пространственных рефлексов hkl [Brindley, 1980].

Имеющиеся в литературе данные показывают, что степень упорядоченности во многом определяется величиной отрицательного заряда, сосредоточенного в тетраэдрических сетках слоев. Истинные монтмориллониты, такие, как монтмориллонит из Вайоминга, слои которых не содержат тетраэдрического заряда, имеют, как правило, турбостратическую структуру.

"Смешанный" бейделлит из Рупсрота, описанный Ж. Мерингом [Mering, 1975], в структуре которого отрицательный заряд сосредоточен наполовину в тетраэдрах, наполовину в октаэдрах, характеризуется некоторой пространственной упорядоченностью структуры. Дифрактограмма неориентированного образца этого минерала содержит заметные модуляции интенсивностей в области (02,11) и (13,20) рефлексов.

На рентгенограмме бейделлита из рудника Блек-Джек, описанного А. Вайером и Грин-Келли [Weir, Green-Kelly, 1962], пространственные рефлексы фиксируются уже достоточно хорошо, что позволило проиндицировать их в орторомбической ячейке с параметрами $a=5,14,\ b=8,93,\ c=15,1\ Å$. Четкие рефлексы hkl наблюдались и для Са-сапонита из Чехословакии, параметры ячейки которого равны $a=5,333,\ b=9,233,\ c=15,42\ Å,\ \beta=99,66°$. В табл.9 приведены значения hkl и межплоскостные расстояния рефлексов для описанного бейделлита и Сасапонита. В отличие от описанных выше бейделлита и сапонита, дифрактограммы нонтронитов, в 2.1 слоях которых отрицательный заряд также сосредоточен в тетраэдрах, содержат только полосы двумерной дифракции hk, и, следова-

Таблица 8

Экспериментальные и рассчитанные межплоскостные расстояния, hk-индексы и относительные интенсивности небазальных отражений на дифрактограммах смектитовых минералов, характеризующихся турбостратической структурой [Brindley, 1980]

			Мо	нтмори	плоні	4T		Нонтро	тинс	Сало	нит	Стиве	нсит
hk	d _{pacy} (hko)	1		2		3		4		5		6	
		d	1	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
02,11	4,51	4,61	10	4,51	10	4,49	8	4,56	10	4,51	8	4,54	10
13,20	2,65	2,565	8	2,61	10	2,57	4	2,64	8	2,58	5	2,618	9
_	<u> </u>		_	2,55	_	_	_	2,56	_	_	_	_	_
04,22	2,255	2,22	3	2,244	2	2,24	1	_	_	2,26	1	2,279	2
_	_	_	_	2,159	_	-	_	_	_	_	_		_
15,24,31	1,70	1,692	6	1,711	5	1,699	2	1,718	2	1,72	3	1,725	4
	_	_	_	1,685	_	_	_	1,671	_	_	_	_	_
06,33	1,503	1,493	10	1,500	10	1,504	6	1,521	10	1,52	9	1,52	9
26,40	1,302	1,289	6	1,295	5	1,294	1	1,321 1,302	1	1,31	5	1,314	7
a	5,21	5,17		5,18		5,21		5,24		5,24		5,26	
b	9,02	8,95		9,00		9,02		9,13		9,12		9,12	

Примечание. Образцы: 1—3 монтмориллонит: 1—из Вайоминга, 2—из Унтеррупсрот, 3—типа Шамберс; 4—нонтронит (Центральное французское плато); 5—сапонит из Милфорда (штат Ута); 6—стивенсит из Шпрингфилда (штат Нью-Джерси).

тельно, они характеризуются в естественном состоянии турбостратической структурой.

Другим фактором, влияющим на характер пространственного расположения слоев, является тип обменного катиона. Р. Глейзер, А. Мейтайн и Ж. Меринг отметили, что бейделлит из Рупсрота, насыщенный Na⁺ или Li⁺, характеризуется трехмерной упорядоченностью структуры, которая разрушается после насыщения его Ca²⁺. Чистый бейделлит сохраняет трехмерную упорядоченность с обменными катионами Ca²⁺, но, напротив, насыщение Na⁺ сопровождается диспергацией и приводит к нарушению упорядоченности структуры.

Существенное повышение структурной упорядоченности достигается при насыщении бейделлитов из Блек-Джека и Рупсрота крупными катионами Сs, что проявляется на дифрактограммах образцов появлением сильных дифракционных максимумов, которым можно приписать индексы hkl [Besson, 1980].

Строение межслоевых промежутков. Характерной особенностью смектитов является то, что в их структуре между трехэтажными слоями находятся молекулы воды, число слоев которых зависит от природы обменного катиона, его валентности и ионного радиуса, относительной влажности и ряда других факторов. Долгое время считалось, что молекулы воды в межслоевых промежутках смектитов ведут себя подобно двумерным жидкостям, т.е. конкретное расположение молекул воды характеризуется отсутствием какоголибо порядка. Ж. Меринг и Д. Бриндли [Mering, Brindley, 1967] проанализировали характер изменения профилей полос двумерной дифракции для монтмориллонита из Вайоминга, насыщенного катионами Na, Ca, Cs, Ba и содержащего в межслоевых промежутках различное число слоев молекул воды. Прежде всего, эти авторы показали, что чувствительность к структурным изменениям монтмориллонита различна для полос с различными индексами. Так, профиль за

Таблица 9

Экспериментальные и рассчитанные межплоскостные расстояния,

hkl-индексы и относительные интенсивности рефлексов
на дифрактограммах сапонита и бейделлита [Brindley, 1980]

		Бейделлит			Сап	онит	
hkl	d pacu	d _{эксп}	I	hki	d _{pacu}	d _{эксп}	I
001	17,57	17,57	10	001	15,32	15,24	10
020,110	4,48 \	4,42	10	002	7,66	7,65	3
021	4,35 ∫	4,42		003	5,10	5,10	3
022	3,99	3,95	10	020	4,616	4,61	10
023	3,56	3,54	10	110	4,595	_	
024	3,15	3,17	2	111	4,528	4,529	1
025	2,77	2,76	1	021	4,420	4,418	1
200,130	2,59	2,57	8	111	4,284	4,284	5
201	2,56	2,52	10	112	4,127	4,125	5
202	2,48	Не набл.		022	3,954	3,954	2
203	2,37	2,36	8	004	3,829	3,828	2
204	2,23 \	2,24		113	3,600	3,599	1
040,220	2,24 ∫	2,24	2	023	3,424	3,424	2
041	2,22 ì	2,19		113	3,256	3,256	2 2
042	2,17 \$	2,17	2	005	3,063	3,063	5
240,310	1,695	1,693	6	201	2,662	2,662	1
241	1,687	Не набл.		200	2,648	2,648	7
242	1,664	1,663	8	202	2,598	2,598	5
243	1,628	1,623	6	201	2,560	2,560	8
244	1,581	1,573	1	202	2,418	2,418	8
245	1,526	1,528	1	204	2,307	2,307	3
060,330	1,498	1,498	10	060	1,5388	1,5388	10
а	= 5,18, b = 8,	99, $c = 17,57 \text{ Å}$		а	= 5,333, b = 4,3	233, c = 15,42 A	L
	$\alpha = \beta =$	γ = 90°			$\beta = 9$	6,66°	

полосы 11, 02 зависит в основном от размера и формы смектитовых частиц, тогда как профиль полос 20, 13 или 06,33 более чувствительны к структурному состоянию минерала. Оказалось, что одновалентные катионы достаточно прочно связаны с 2:1 слоями и независимо от степени гидратации находятся в гексагональных полостях тетраздрических сеток силикатных слоев. Двухвалентные катионы в обезвоженном монтмориллоните также находятся вблизи гексагональных полостей 2:1 слоев, но в гидратированном состоянии эти катионы локализованы в средней части межслоев в симметричном окружении молекулами Н₂О. Уменьшение полуширины дифракционной полосы (20,13) с увеличением степени гидратации монтмориллонита свидетельствует о том, что межслоевая вода ведет себя не как двумерная жидкость, а характеризуется определенной степенью упорядоченности. Эти данные позволяют понять причины того, что в случае одновалентных межслоевых катионов типа Na можно добиться полного отделения 2:1 слоев друг от друга, поскольку ассоциация каждого 2:1 слоя и связанных с ним межслоевых катионов Na становится электронейтральной.

Выводы Ж. Меринга и Д. Бриндли хорошо соответствуют результатам А. Пезера и Ж. Меринга [Pezerat, Mering, 1954], которые изучали строение межслоевых промежутков монтмориллонита, насыщенного Na и Ca и находящегося в гидратированном и обезвоженном состояниях.

Существенного прогресса в познании структуры межслоевого промежутка

диоктаэдрических смектитов достигли Д. Бен-Браим и др. [Ben-Brahim et al., 1984, 1985]. Они изучали Na-бейделлит из Рупсроза в двух состояниях гомогенной гидратации: когда все межслои содержат два слоя $(d_{(001)}=15,25\ \text{Å})$ и один слой молекул воды $(d_{(001)}=12,40\ \text{Å})$. Метод исследования был основан на сравнении экспериментальных дифрактограмм с рассчитанными для тех или иных структурных моделей. Последние конструировались таким образом, чтобы достигнуть максимально возможного соответствия между рассчитанным и экспериментальным распределением интенсивности на сравниваемых дифракционных кривых.

В целом результаты анализа структуры межслоевых промежутков диоктаэдрических Al-содержащих смектитов (монтмориллониты и бейделлиты) позволяют сделать следующие выводы.

- 1. Строение межслоевых промежутков зависит от природы обменных катионов, их валентности и радиуса, которые при данной влажности оказывают решающее влияние на количество адсорбированной в межслоевые промежутки воды.
- 2. Молекулы H_2O в межслоевых промежутках монтмориллонитов не ведут себя подобно двумерным жидкостям, а расположены со значительной степенью структурной упорядоченности.
- 3. Взаимное расположение 2:1 слоев зависит от степени гидратации смектитов. Например, у Na-бейделлита с двумя слоями молекул воды в межслоях реализуется такая тенденция, при которой значительная доля 2:1 слоев располагается в объеме микрокристаллов так, что центры гексагональных петель тетраэдрических сеток, образующих межслои, находятся друг над другом вдоль нормали к слоям. Для Na-бейделлита с одним слоем молекул воды в межслоях смежные 2:1 слои смещены друг относительно друга вдоль оси b на отрезки, кратные $\pm b/3$
- 4. Моновалентные обменные катионы находятся в межслоевых промежутках монтмориллонитов вблизи поверхности кремнекислородных тетраэдров и даже слегка утоплены в гексагональные петли, образуемые основаниями тетраэдрических сеток силикатных слоев. Двухвалентные обменные катионы связаны с поверхностью кремнекислородных тетраэдров только в обезвоженном монтмориллоните, когда имеется возможность расположить друг над другом петли смежных тетраэдрических сеток соседних слоев и обеспечить компенсацию заряда одновременно в двух этих слоях. В процессе гидратации двухвалентные катионы покидают поверхности силикатных слоев и координируют расположение молекул H_2O , находясь посередине межслоевого промежутка (по нормали к слоям).

Такая разница в поведении одно- и двухвалентных катионов связана, повидимому, с тем, что одновалентные катионы могут непосредственно компенсировать один отрицательный заряд, обусловленный замещением одного Al^{3+} на Mg^{2+} в октаздрах. Поэтому они более прочно связаны с поверхностью силикатных слоев. В случае двухвалентных катионов, учитывая достаточное удаление этих слоев друг от друга, возможность локальной компенсации заряда исключается. В этом случае обменные катионы располагаются на равных расстояниях от ближайших поверхностей соседних силикатных слоев.

Распределение катионов по цис- и транс-октаэдрическим позициям. В диоктаэдрических смектитах только две из трех симметрично независимых октаэдрических позиций заселены катионами. Априори можно предположить существование следующих четырех моделей для распределения катионов по доступным октаэдрическим позициям.

- 1. Только цис-октаздры заняты катионами, тогда как все транс-октаздры вакантны; слои центросимметричны, симметрия слоя С 2/m (рис. 5 a, модель 1).
 - 2. Катионы занимают транс-октаэдры и один из двух симметрично

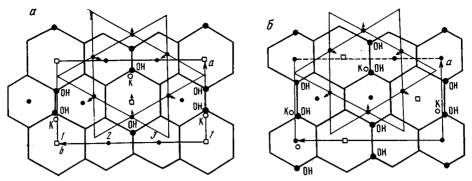


Рис.5. Нормальные проекции верхней половины 2:1 слоев, содержащих тетраздрическую (верхнюю) и октаздрическую сетки

а — транс-октаздры — вакантны; б — одна из двух симметрично независимых цис-позиций — вакантна

независимых (С 1 или С 2) цис-октаэдров, тогда как другой цис-октаэдр — вакантный, слои не имеют центра симметрии, симметрия слоя С 2 (рис. 5,6, модель 2).

- 3. Катионы с равной вероятностью распределены по всем цис- и трансоктаздрам, симметрия слоя С 2/m (модель 3).
- 4. Катионное распределение является промежуточным между описанными выше тремя предельными случаями.

На основании изучения гидратационных свойств монтмориллонитов из Кемп-Берто и Вайоминга Ж. Меринг и Р. Глезер [Mering, Glaeser, 1953] предположили, что в 2:1 слоях этих минералов транс-октаэдры заняты катионами, при этом одна из цис-октаэдрических позиций вакантна. Они показали, что в присутствии двухвалентных обменных катионов такая модель 2:1 слоев предпочтительна с точки зрения удовлетворения локального баланса зарядов [Glaeser, Mering, 1954].

Из-за турбостратической структуры большинства диоктаздрических смектитов прямое определение распределения катионов в 2:1 слоях с помощью рентгеновского анализа затруднительно. Ж. Меринг и А. Оберлин [Mering, Oberlin, 1971] решили эту задачу на основе анализа точечных электронограмм, полученных от микромонокристаллов толщиной в один элементарный 2:1 слой. Они пришли к выводу, что в нонтроните из Пфафенроза структура 2:1 слоев соответствует модели 1, а в монтмориллоните из Вайоминга — модели 2. Позднее методом микродифракции показано, что бейделлит из Блек-Джека имеет центросимметричные 2:1 слои [Güven et al., 1977] в отличие от бейделлита из Рупсроза, образованного нецентросимметричными [Besson, 1980].

Практическая реализация необходимых условий эксперимента и интерпретация точечных электронограмм встречают значительные трудности: нет уверенности, что объект имеет толщину в один монослой, неизбежны искажения в распределении интенсивности за счет локальных искривлений и деформаций монослоев, нарушений их строения из-за взаимодействия с пучком электронов и т.п. Наконец, дифракционные данные, полученные для отдельных монослоев, могут не отражать распределение катионов в 2:1 слоях, образующих более толстые частицы.

Отсутствие надежных дифракционных данных о распределении катионов в диоктаэдрических смектитах некоторые авторы [Goodman et al., 1976; Rozenson, Heller-Kollai, 1977] пытались восполнить за счет использования ЯГР-спектроскопии. Стало традиционным разлагать экспериментальные спектры Fe^{3+} -содержащих смектитов, глауконитов и селадонитов на два дублета, один из которых соотносится с ионами Fe^{3+} , заселяющими цис-позиции, а другой — с ионами Fe^{3+} , занимающими транс-позиции. Ошибочность такого подхода к

интерпретации ЯГР-спектров нонтронитов и селадонитов недавно установили Л.Г. Дайняк и др. [1981 а, б], А.С. Букин и др. [1979]. Они показали, что одно из необходимых условий надежной интерпретации ЯГР-спектров Fe³⁺-содержащих слоистых силикатов — данные об усредненном по объему кристалла распределении катионов в элементарной ячейке.

Один из наиболее перспективных путей прямого определения характера распределения катионов состоит в осуществлении целенаправленной перестройки взаимного расположения слоев в микрокристаллах смектитов, при которой повышается степень их структурной упорядоченности. С.И. Ципурский и др. [1978] с помощью электронографического метода косых текстур показал, что насыщение нонтронитов катионами К приводит к такому повышению структурного порядка, который сопровождается появлением на электронограммах четких рефлексов с $k \neq 3$ n. Распределение их интенсивности говорит о центросимметричности 2:1 слоев нонтронитов. Попытка использовать методику насыщения катионами К для электронографического изучения Al—Mg-смектитов в большинстве случаев не привела к положительному результату: после обработки их электронограммы вместо дискретных рефлексов с $k \neq 3$ n содержали непрерывное диффузное рассеяние.

Дж. Мами и Дж. Готье [Mamy, Gaultier, 1976] предложили более эффективный способ улучшения структурной упорядоченности смектитов, включающий помимо насыщения их катионами К большое число циклов смачивание—высушивание (С—В). На примере монтмориллонита из Вайоминга они показали, что после 100 циклов С—В происходит фиксация катионов К, а периодичность вдоль нормали к слоям становится равной 10—10,5 Å. Точечный характер электронограмм, полученных от микрочастиц, свидетельствовал о такой упаковке слоев, при которой они имеют либо одинаковую азимутальную ориентировку, либо развернуты на углы, кратные 60°. С.И. Ципурский и В.А. Дриц [1984] воспользовались методикой С—В для осуществления структурной перестройки более 30 образцов мономинеральных диоктаэдрических смектитов различного состава и генезиса (табл. 10).

Смектиты насыщались катионами К по следующей методике. Образец помещали в 1Nраствор K_2CO_3 и выдерживали в нем в течение 3 ч при температуре 70°. Затем с помощью центрифуги образцы отмывались от солевого раствора. Наличие катионов К в межслоях контролировалось по положению на дифрактограммах первого малоуглового базального отражения, которое после указанной обработки характеризовалось d=10,5-11,0 Å. Сухой, насыщенный К образец смешивали с дистиллированной водой и высушивали при температуре 80-100°C. Количество циклов С—В составляло 70-100, затем образцы изучали электронографическим методом.

Если электронограммы от необработанных образцов содержат лишь дифракционные эффекты от турбостратических структур, то после описанной выше обработки на электронограммах тех же образцов наблюдались достаточно четкие и интенсивные рефлексы как на первом (с индексами 11l, 02l), так и на втором (с индексами 20l, 13l) эллипсах (рис. 6). Этот факт однозначно свидетельствовал о том, что после циклов С—В большинство 2:1 слоев в областях когерентного рассеяния имеет одинаковую азимутальную ориентировку.

Механизм структурной перестройки частиц Al-Mg-смектитов представить. полагая. что катионы K стремятся занять гексагональных петлях тетраэдрических сеток, а молекулы воды теряют способность проникать В межслои со слюдоподобной конфигурацией. Существование смежных слоев, развернутых на углы, лишь незначительно отличающиеся от 60° , приводит к тому, что катионы K, даже находясь в гексагональных петлях, оказываются в весьма различных анионных окружениях,

Таблица 10

Катионный состав 2:1 слоев электронографически исследованных смектитов, рассчитанный на 22 заряда

Образец		Меж	слон		Тетр	аздры	Октаэдры				
	Ca	Na Na	K	Mg	Si	Al	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	
			•	Монт	мориллоні	4T					
1	0,22	0,01	0,04		3,95	0,05	1,38	0,18	_	0,44	
2	0,06	0,20			3,96	0,04	1,54	0,18	_	0,26	
3	0,06	0,17	0,09		3,98	0,02	1,38	0,14	0,01	0,48	
4	0,13	0,02	0,04		3,91	0,09	1,36	0,39	0,02	0,24	
5	0,03	0,31	0,02		4,00	_	1,51	0,10	_	0,39	
6	0,15	0,01	0,03		4,00	-	1,40	0,26	_	0,34	
7	0,18	0,05	0,02		3,98	0,02	1,32	0,26	_	0,41	
8	0,06	0,17	0,07		4,00	— ,	1,39	0,26	0,05	0,30	
9	0,13	0,25	_		3,83	0,17	1,47	0,19		0,34	
10	0,15	0,20	0,10		3,89	0,11	0,89	0,62	0,03	0,46	
11	0,11	0,04	0,30		4,00	_	0,20	1,13	0,38	0,29	
				Бе	А деллит						
12	0,06	0,21	0,27	_	3,71	0,29	1,64	0,05	0,01	0,31	
13	0,10	0,05	0,05	0,27	3,73	0,27	1,05	0,37	_	0,57	
14	0,25	0,06	0,01	_	3,67	0,33	1,77	_	_	0,23	
15	0,07	0,01	0,11	0,15	3,41	0,59	1,57	0,37	0,01	0,05	
				Ho	нтронит						
16	0,11	0,03	0,16	_	3,53	0,47	0,96	0,88	0,02	0,26	
17	0,12	0,05	0,01	0,17	3,45	0,55	0,33	1,59	-	0,08	
18	0,23	0,03	0,01	_	3,49	0,51	_	1,87	0,17	_	
19	0,16	0,03	0,01	0,05	3,65	0,35	. –	1,92	-	0,08	
20		0,02	0,40	0,04	3,46	0.54	0,15	1,85	_	_	

Формулы приведены только для образца с известным химическим составом.

Примечание: 2 — монтмориллонит, Вайоминг; 3 — бентонит, Асканское месторождение; 2 — монтмориллонит, Вайоминг; 3 — бентонит, Асканское месторождение; 4 — продукт гидротермального изменения дацит-андезитового туфа, о-в Кунашир; 5 — бентонит, Огланлинское месторождение; 6,7 — бентонит, Гумбринское месторождение; 8 — бентонит, арыпохское месторождение; 9 — ископаемая почва в осадочных породах, Казахстан; 10 — глины из Панамской котловины, Тихий океан; 11 — современные осадки, Красное море; 12 — бентонит, Асканское месторождение; 13 — глина гидротермального поля, Камчатка; 14 — бейделлит, Рупсроза; 15 — глина геотермального поля, Камчатка; 16 — современная красная глина, Тихий океан; 17—19 — продукты выветривания гнейсов; 20 — нонтронит, месторождение Гарфилд.

обусловливая разную высоту межслоев. Благодаря этому при смачивании молекулы воды легко проникают в эти "дефектные" межслоевые промежутки. При удалении межслоевой воды пары слоев стремятся располагаться так, чтобы была обеспечена одинаковая анионная координация для всех катионов К в каждом межслое.

Геометрический рефлексов анализ взаимного расположения их индицирование позволили установить. что изученные смектиты характеризуются однослойными ячейками. Параметры моноклинными элементарных ячеек приведены в табл. 11. Проекция параметра с ячейки на плоскость ab характеризует величину относительного смещения смежных слоев

^{*}Вместо Al содержатся катионы Fe³⁺.

[&]quot;Катионный состав тетраздров Si_{3,46}Al_{0,4}Fe_{0,14}.

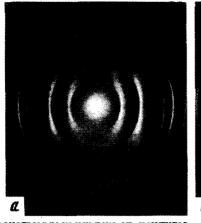




Рис.6. Электронограммы косых текс ур смектитов

a-b естественном состоянин; b-c после насыщения k^{\prime} и 70 циклов смачивания—высушивания

вдоль оси a и равняется $c\cos\beta$. По этой величине все Al — Mg-смектиты (бейделлиты и монтмориллониты) можно разбить на три группы. В первой группе $|c\cos\beta|$ больше чем a/3, во второй — около a/3 и в третьей — равно или меньше чем a/3. Существенно, что распределение интенсивности рефлексов на первом эллипсе сходно в пределах каждой группы, но заметно отличается для таковых, принадлежащих разным группам. Наиболее сильная разница наблюдается для смектитов с максимальными и минимальными значениями $|c\cos\beta|$. Так, на электронограммах смектитов первой группы с максимальными $c\cos\beta = -0.38a$ выделяются наиболее интенсивные $\overline{112}$ и 112 рефлексы, между которыми располагается 022 рефлекс средне-слабой интенсивности. На электронограмме смективов с минимальными $|c\cos\beta|$ наиболее сильный 022 рефлекс. Заметно возрастает интенсивность $\overline{113}$ рефлекса. Смектиты, у которых $c\cos\beta \approx$, (0.34 + +0.35)a имеют электронограммы с примерно равной интенсивностью для всей рассмотренной группы отражений.

Как видно из экспериментальных данных, для смектитов возможно существование непрерывной серии значений $c\cos\beta$ в пределах от - 0,38a до - 0,32a с непрерывными переходами в распределении интенсивности между рассмотренными крайними случаями.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что вариации в интенсивностях рефлексов 11*l*, 02*l* и параметров элементарной ячейки обусловлены прежде всего распределением катионов по доступным октаэлрическим позициям.

Межслоевому смещению $c\cos\beta>a/3$ соответствует структура диоктаэдрических смектитов с вакантными транс-октаэдрами. На дифракционной картине от Mg — Al-смектитов выделяются по интенсивности рефлексы с индексами 112 и 112. Al — Mg-смектитам с вакантными цис-октаэдрами соответствует межслоевое смещение $c\cos\beta<a/3$, а на соответствующей дифракционной картине должны выделяться рефлексы 022 и 113. Наконец, диоктаэдрическим смектитам с равновероятным распределением катионов (модель 3) соответствует межслоевое смещение $c\cos\beta≈a/3$ и примерно равные значения интенсивностей рефлексов 112, 022, 112, 113.

Из табл. 11 видно, что в диоктаэдрических смектитах наблюдается довольно широкий спектр различных вариантов распределения октаэдрических катионов по транс-и цис-позициям. При этом лишь в качестве тенденции можно отметить, что, как правило, в монтмориллонитах, у которых заряд локализован только в за

Таблица 11
Параметры элементарных ячеек (нм) и заселенность (Р)
транс-октаэдрических позиций (%) изученных смектитов

Образец	а	ь	с	β, град.	-ccosβ/a	P
1	0,518	0,897	1,007	99,6	0,32	75—100
2	0,51	0,898	1,010	99,5	0,32	75—100
3	0,518	0,897	1,005	100,4	0,35	50-75
4	0,518	0,898	1,008	101,5	0,38	0-25
5	0,518	0,898	1,010	99,5	0,32	75—100
6	0,519	0,900	1,010	101,3	0,38	0
7	0,519	0,900	1,010	101,3	0,38	0
8	0,518	0,897	1,020	101,3	0,38	0
9	0,518	0,898	1,013	99,8	0,33	75 —100
10	0,518	0,898	1,008	101,0	0,37	2550
11	0,523	0,906	1,020	100,3	0,35	0
12	0,518	0,898	1,005	101,4	0,38	0
13	0,518	0,897	1,010	100,5	0,35	50-75
14	0,518	0,898	1,010	99,6	0,32	75—100
15	0,518	0,898	1,008	100,2	0,34	50-75
16	0,520	0,9 01	1,020	101,3	0,38	0
17	0,526	0,912	1,010	101,0	0,37	0
18	0,529	0,917	1,010	101,0	0,36	0
19	0,526	0,912	1,014	101,0	0,37	0
20	0.528	0,914	1,014	100,7	0,36	0

октаэдрах, транс-позиции заселены, тогда как центросимметричные 2:1 слои характерны для смектитов, у которых слоевой заряд сосредоточен в тетраздрах. Примером могут служить монтмориллониты из Вайоминга (обр. 2), Асканы (обр. 1), Казахстана (обр. 9), у которых транс-октаэдры почти полностью заселены катионами. В нонтронитах (обр. 16-20) и бейделлитах из месторождений Блек-Джек и Аскана (обр. 12) заряд сосредоточен в тетраэдрах, а транс-октаэдры 2:1 слоев вакантны. Однако отмеченная закономерность иногда нарушается. В высокозарядном монтмориллоните из современных осадков Красного моря (обр. 11) катионы заселяют только цис-позиции 2:1 слоев. Аналогично бейделлит из Рупсроза (обр. 14) и бейделлит из Асканы (обр. 12) имеют близкое распределение зарядов, но резко отличаются по заселенности цис- и трансоктаздров. Напротив, для монтмориллонита из Вайоминга (обр. 2) и бейделлита из Рупсроза (обр. 14) получены практически идентичные дифракционные картины, свидетельствующие об одинаковом распределении октаэдрических катионов. Наконец, типичный бейделлит с Камчатки (обр. 15) характеризуется статически равномерным заселением катионов, которое установлено также для типичного монтмориллонита из Асканы (обр. 3).

Смектиты из одного и того же месторождения могут характеризоваться совершенно разным распределением октаэдрических катионов (табл. 10, обр. 1, 3, 12). По-видимому, наряду с величиной и локализацией слоевого заряда важным фактором, контролирующим распределение катионов, является природа обменных катионов Са, Мg, K, Na. Образование смектитов с двухвалентными обменными катионами при локализации отрицательного заряда 2:1 слоев в октаэдрах практически во всех рассмотренных случаях сопровождается заселением транс-октаэдров.

Определение характера распределения октаздрических катионов особенно важно при изучении механизма преобразования диоктаздрических смектитов в слюды.

Основным и наиболее широко распространенным методом структурного изучения смектитов является рентгеновская дифрактометрия. Характер дифракционных картин зависит от типа используемых препаратов. В случае использования препаратов, образованных совокупностью ориентированных параллельно подложке частиц, дифрактограммы содержат только базальные рефлексы 001. Их анализ позволяет делать однозначные выводы о наличии смектита в образце. Межплоскостные расстояния базальных рефлексов зависят от природы межслоевых катионов, степени гидратации этих катионов, заряда 2:1 слоев, от влажности окружающей среды и других факторов. Обычно для идентификации смектитов используется насыщение препаратов молекулами глицерина и этиленгликоля. Такая обработка стабилизирует периодичность смектитов вдоль нормали к слоям. Дифрактограммы смектитов, насыщенных этиленгликолем, обычно содержат целочисленную серию базальных отражений с $d_{(001)} = 17 \,\mathrm{A}$, а насыщеных глицерином — с $d_{(001)} = 17.8 \,\mathrm{A}$. Точные значения $d_{(001)}$ смектитов, обработанных органическими жидкостями, зависят, как показали Ж. Шродон (Środoń, 1980), Ю.С. Дьяконов и Н.А. Волосных [1979], от заряда 2:1 слоев типа обменных катионов. Например, для диокаэдрических смектитов, насыщенных этиленгликолем, периодичность вдоль нормали к слоям может меняться для разных образцов от 16.6 до 17.1 Å [Środoń, 1980].

отмечалось Как уже выше. смектиты могут отличаться заметной гетерогенностью состава. т.е. представляют собой смеси. например. бейделлита. диоктаэдрических монтмориллонита и триоказдрических И разновидностей смектитов, монтмориллонита и тонкодисперсного вермикулита, а также смешанослойные системы, содержащие в пределах одного кристалла чередующиеся монтмориллонитовые и бейделлитовые межслоевые промежутки.

Кроме того, неупорядоченные смешанослойные образования слюда-смектит, содержащие более 70% разбухающих межслоевых промежутков, часто дают дифракционные картины, на первый взгляд совершенно похожие на дифракционные картины смектитов. Поэтому, если при изучении смектитов желательно получить более полную информацию об их составе и степени их однородности, следует подвергнуть образец дополнительным обработкам и провести тщательное изучение всех особенностей полученных дифракционных картин. Ниже будут коротко рассмотрены некоторые методы, позволяющие решать перечисленные вопросы.

Отличие смектитов от вермикулитов. Различие между смектитовыми и вермикулитовыми межслоевыми промежутками определяется поверхности избыточный отрицательный заряд на силикатных слоев вермикулита больше 0,6 в.е., тогда как у смектитов этот заряд имеет меньшее значение. Разница в суммарном заряде слоев у вермикулитов и смектитов характер взаимодействия этих обусловливает различный минералов с полярными жидкостями (глицерин, этиленгликоль). Так, смектиты, межслоевые промежутки которых заполнены Мд, при насыщении глицерином набухают до d_{0001} , 17.6 Å. У вермикулитов в этом случае структурное набухание не происходит, так как в межслоевом промежутке размещается лишь один слой молекул глицерина. При этом значение $d_{(001)}$ у верми сульта даже несколько меньше, чем у Mg-замещенного воздушно-сухого комплекса (соответственно 14,2 и 14,4 Å).

В случае обнаружения вермикулита по величине $d_{(060)}$ и распределению интенсивностей отражений 00l можно судить о принадлежности его к ди- или триоктаэдрическому ряду.

Отличие смектитов от смешанослойных слюда-смектитов с высоким содержанием смектитовых слоев. Одно из существенных затруднений, возникающих при идентификации смектитов, состоит в том, что дифрактограммы

от неупорядоченных смещанослойных слюда-смектитов, содержащих больше 80% разбухающих межслоев. очень похожи на дифрактограммы мономинеральных смектитов. Факт появления малоуглового рефлекса с dравным 16.9 или 17.8 Å на дифрактограммах от ориентировочных препаратов, насышенных соответственно этиленгликоном и глицерином, еще не является достаточным для решения вопроса о смектитовой природе исследуемого объекта. Неупорядоченные смешанослойные слюда-смектиты с содержанием смектитовых слоев выше 70% после насышения органическими жидкостями также содержат на дифрактограммах малоугловой рефлекс с d равным 17,8 Å (с глицерином) и 16,9 Å (с этиленгликолем). Основная разница в дифракционных картинах, полученных от мономинерального смектита и смешанослойного слюда-смектита состоит в том, что в первом случае должна наблюдаться строго целочисленная серия базальных отражений 001 (значения их межплоскостных расстояний подчиняются соотношению $d_{(001)} = ld_{(001)}$, тогда как во втором эта закономерность нарушается в зависимости от концентрации и способа распределения СЛЮДИСТЫХ слоев. Вопрос 0 способах идентификации смешанослойных минералов будет рассмотрен в следующей главе. Здесь важно лишь подчеркнуть, что нарушение целочисленности в расположении базальных рефлексов может происходить не только за счет смешанослойности, но и из-за очень малой толщины областей конкретного рассеяния, т.е. областей, где все 2:1 слои строго параллельны друг другу [Дриц, Сахаров, 1976]. В тех случаях, когда области конкретного рассеяния содержат всего два-десять слоев, наблюдается смещение первого или первых двух малоугловых рефлексов в сторону меньших углов рассеяния 0.

Определение локализации слоевого заряда в монтмориллонитах, бейделлитах и их смесях. Во многих случаях диоктаэдрические смектиты находятся в смеси с другими минералами и установление их структурной формулы, а следовательно, и минеральной разновидности становятся практически невозможными. Однако даже в случае мономинеральных смектитов определение структурной формулы не всегда достаточно, чтобы делать выводы о кристаллохимическом статусе исследуемых образцов. В частности, это относится к "смешанным" смектитам, у которых согласно структурной формуле суммарный слоевой заряд примерно поровну распределен между октаэдрами и тетраэдрами 2:1 слоев. В этих условиях возможно образование однородных систем, в которых все слои в образце являются идентичными, как в отношении общей величины слоевого заряда, так и характера его локализации. Примером такого рода смектита может служить образец из Рупсрота, описанный Ж. Мерингом [Мering, 1975].

Однако очень часто смектиты не представляют собой таких однородных систем. Схематично можно выделить два типа неоднородных смектитов: 1) механическая смесь монтмориллонитов и бейделлитов, когда в одном образце кристаллиты, трехэтажные СЛОИ которых содержат преимущественно в октаздрах, и кристаллиты, трехэтажные слои которых содержат преимущественно В тетраздрах. Соотношение заряд монтмориллонитовыми и бейделлитовыми компонентами может изменяться в самых широких пределах: 2) смешанослойные образования, в которых в пределах ОДНОГО КРИСТАЛЛИТА ОДНОВРЕМЕННО СОДЕРЖАТСЯ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ И бейделлитовые слои либо монтмориллонитовые и бейделлитовые межслоевые промежутки. В первом случае каждый слой является симметричным в отношении распределения заряда, во втором имеет место полярность в распределении заряда в пределах слоя. Смешанослойные образования монтмориллонитбейделлит MOLAL отличаться соотношением ДРУГ OT друга Kak монтмориллонитовых и бейделлитовых слоев (или межслоевых промежутков), так и характером их распределения. Кроме того, такие смешанослойные

образования могут отличаться по степени однородности слагающих образец кристаллитов, т.е. наряду со смешанослойными образованиями, в которых все кристаллы одинаковы по соотношению слоев разного типа, возможны смешанослойные образования с неоднородными кристаллитами, отличающимися другот друга соотношением слоев разной природы и характером их чередования.

Р. Грин-Келли [Green-Kelly, 1953] предложил методику, с помощью которой можно определить, в каком структурном элементе трехэтажных слоев локализован отрицательный заряд, а следовательно, выяснить принадлежность монтмориллониту или бейделлиту. Сушность минерала K предложенной Р. Грин-Келли, состоит в том, что образец, насыщенный Li, прокаливается при температуре 200—250°С и затем насыщается глицерином. При этом монтмориллониты после прокаливания сокращаются необратимо и не реагируют на насыщение глицерином, т.е. после указанной обработки их дифрактограмма содержит малоугловое отражение с $d\sim 9.6$ Å. Как предполагает Р. Грин-Келли, при нагревании Li-монтмориллонита до 250°C происходит миграция катионов Li непосредственно в пустые октаэдры 2:1 слоев, что приводит к локальной компенсации заряда и нейтрализации слоев. При этом образуется структура из неразбухающих "пирофиллитподобных" слоев. В случае бейделлитов, насышенных Li и прокаленных при 250°C, способность к разбуханию в глицерине сохраняется и после указанной обработки их дифрактограмма содержит рефлекс d=17.6 Å. Способность к разбуханию у прогретых Li-бейделлитов связана с тем, что отрицательный заряд сосредоточен на поверхности тетраэдрических сеток: катионы Li не в состоянии нейтрализовать силикатные слои и покинуть межслоевые промежутки, так как все тетраэдрические позиции заняты катионами Si и Al.

При использовании данной методики следует тщательно контролировать полноту заполнения межслоевых промежутков катионами Li. На дифракционной картине полное заселение Li межслоевых промежутков в смектитах определяется по наличию целочисленной серии симметричных базальных рефлексов с $d_{(001)}$ равным 12,3 Å в воздушно-сухом состоянии. Кроме того, важно не увеличивать температуру нагревания образца выше 250°C и прокаливать его длительное время (не менее 12 ч). То же самое относится и к времени насыщения образцов глицерином. При применении данной методики надо быть уверенным, что исследуемый материал не содержит аморфных соединений Fe и Si. В противном случае, монтмориллониты ведут себя подобно бейделлитам, т.е. разбухают с глицерином после прогрева Li-насыщенных образцов.

Результаты применения методики Р. Грин-Келли показывают, что наряду с собственно монтмориллонитами и бейделлитами смектитовая фаза часто представлена тонкими механическими смесями монтмориллонита и бейделлита, что видно на дифрактограмме по наличию двух отражений с d равными 9,6 и 17,6 Å. Дифрактограммы многих образцов (обработанных по методу Грин-Келли) содержат серию широких асимметричных пиков, которые не образуют целочисленной серии, т.е. имеют те же особенности, которые характерны для смешанослойных образований. В этих случаях можно предполагать, что в кристаллитах данных образцов с той или иной степенью порядка и в различных соотношениях чередуются монтмориллонитовые и бейделлитовые межслоевые промежутки. Методы интерпретации дифракционных картин от подобных образований те же, что и при анализе обычных смешанослойных образований.

Б. Чичел [Čiĉel, 1963] впервые отметил зависимость между величиной тетраэдрического заряда и температурой дегидроксилации диоктаэдрических смектитов. Согласно его данным, истинные монтмориллониты характеризуются эндоэффектом при $T=715-650^{\circ}$ С (температура уменьшается с увеличением Fe^{3+}), тогда как для бейделлитов эндотермический пик ДТА наблюдается в области 550° С. В случае "смешанных" смектитов ДТА-кривые содержали два эндопика при 42

540 и 680—710°С. Эти данные можно интерпретировать таким образом, что в этих смектитах существуют "бейделлитовые" и "монтмориллонитовые" фрагменты 2:1 слоев, достаточно протяженные, чтобы приводить к столь резко различным температурам дегидроксилации.

Для выявления монтмориллонитовых и бейделлитовых межслоев используется также метод бионных систем.

что бейделлитовые лежит тот факт. основе этого метода монтмориллонитовые межслоевые промежутки селективно поглощают ионы Са и содержащих смеси. причем бейделлитовые Na DACTBODOB. их предпочтительнее поглошают Na-ион. Ж. Меринг и Р. Глезер [Mering, Gleaser, 1953] обстоятельство В своей методике монтмориллонитовых разновидностей, находящихся в смеси. Методика исходит из следующего. Если в образце присутствует смесь монтмориллонита и бейделлита, то всегда можно подобрать такой раствор, в котором соотношение Na и Са (при общем их количестве, равном емкости анализируемого количества образца) будет соответствовать соотношению содержаний этих минералов. Из-за селективности поглощения Na и Ca, а также вследствие разного количества слоев молекул воды в межслоевом промежутке с $Na - (d_{(001)} = 12.4 \text{ Å})$, a с Ca -(d/001)=15.5 Å) при влажности образца около 50%. Только при этом соотношении будут получены два дифракционных спектра минералов. При любых других соотношениях Na и Ca будет получен один дифракционный спектр. И. Кодама [Kodama., 1966] показал, что описанное выше осуществляется и при анализе смещанослойных образований. содержащих монтмориллонитовые бейделлитовые промежутки.

Учитывая результаты исследований Ж. Меринга и Р. Глезер, а также И. Кодамы, можно предложить другую методику. Образец делят на две части (по 0,2 г каждая). Одну часть насыщают Na из 1N NaCl, а другую — Са из 1N CaCl₂. Избыток растворов отделяют центрифугированием. После этого образцы дважды промывают дистиллированной водой и высушивают. Из приготовленных таким образом Na- и Ca-замещенных образцов готовят смеси, в которых содержание компонентов изменяется, например, так:

Са-замещенная часть 10; 20; 30 90;

Na-замещенная часть 90: 80: 70 10...

Смеси заливают дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на ночь. После этого отделяют основную часть воды на центрифуге, а образцы суспензий смесей переносят на покровные стекла для приготовления ориентированных препаратов.

Для Na-ректорита из Пакистана подобные данные были получены И. Кодамой [Kodama, 1966]. Согласно данным этого автора, можно видеть, что при соотношении ионов Na:Ca=70:30 на дифрактограмме в малоугловой области наблюдалось максимума. Один из них обусловлен присутствием два кристаллитов ректорита с бейделлитовыми межслоями с Na и $d_{(001)}$ =22,4 A, aдругой — с монтмориллонитовыми промежутками, заполненными Са и с $d_{(001)}$ =25,5 Å. Соотношение количеств кристаллитов того и другого типа примерно соответствует соотношению Na:Са=70:30. Из-за слабого разрешения базальных рефлексов во многих случаях целесообразно наносить на график зависимость между значениями d/l-рефлексов и отношением Na к Ca. Область резкого перелома кривой примерно соответствует количественному соотношению бейделлитовых и монтмориллонитовых межслоевых промежутков.

Метод определения заряда трехэтажных слоев. М. Лагали и А. Вайсс [Lagaly, Weiss, 1969] описали эффективный и очень чувствительный метод определения заряда слюдоподобных слоев по изменению межплоскостных расстояний базальных отражений при внедрении между слоями больших

органических катионов, в частности производных N-алкиламмония. Возможность изменять и контролировать длину цепей этих катионов позволяет фиксировать условия, когда для нейтрализации заряда в зависимости от удельной площади заряда катионы могут располагаться в один или два слоя или становиться под углом к поверхности слоев вплоть до угла в 90° . По изменению $d_{(001)}$ можно определять величину заряда слоев в смектитах, а также выявлять упорядоченные и неупорядоченные смешанослойные образования.

Качественные сведения 0 величине суммарного слоев монтмориллонитах можно получить И ПО определению количества сорбированных катионов К+. Если проводить насыщение монтмориллонитов катионами К+ в количестве, равном обменной емкости минерала, и затем обрабатывать образец глицерином, то по характеру дифракционной картины можно судить, по мнению В.И. Муравьева, о степени однородности распределения суммарного заряда по слоям. К-смектиты, у которых все слои имеют одинаковый суммарный заряд, после насыщения глицерином дают дифракционную картину с рациональной последовательностью рефлексов. В противном случае получаются дифракционные спектры, характерные для смешанослойных систем. Предельное насыщение монтмориллонитов калием приводит после насыщения образца глицерином к появлению серии базальных отражений с d=14.3 Å.

Зависимость параметра b от степени железистости и температуры дегидроксилации. М. Бригатти [Brigatti, 1983] проанализиравала коллекцию диоктаздрических смектитов разной степени железистости, собранную главным образом среди продуктов выветривания базальтовых пород северной части Италии. Она сравнила химический состав смектитов с их параметрами ячеек b и их температурой эндотермического эффекта, при которой происходит дегидроксилация смектитов. Оказалось, что параметр b (Å) линейно зависит от величины [Fe³⁺/ Σ], равной отношению катионов Fe³⁺ в октаздрах к общей сумме октаздрических катионов (Σ):

b=8,896+0,249 [Fe³⁺/ Σ].

Это соотношение справедливо лишь при $[Fe^{3+}/\Sigma] \ge 0.25$. При меньшей степени железистости параметр b практически не зависит от Fe^{3+} .

Прямопропорциональная зависимость установлена между температурой (°C) дегидроксилации и параметром b (Å):

 $T\pm 2=10118,54 - 1065,33b$

вновь справедлива для смектитов, у которых [Fe³⁺/Σ]≥0,25. Автор сделала вывод о структурной непрерывности между Al—Fe³⁺⁻смектитами и нонтронитами.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ

Накопленный к настоящему времени фактический материал позволяет подойти к обобщению данных по смектитам с позиций геокристаллохимии, т.е. к выявлению взаимосвязей между химическим составом, структурными особенностями и генезисом. Именно эти характеристики позволяют наиболее полно описать разнообразие смектитов и по этой причине положены авторами в основу предлагаемой геокристаллохимической классификации, отличающейся от ранее предложенных классификационных схем, базировавшихся только либо на кристаллохимических, либо на геологических данных.

При рассмотрении химического состава анализировались следующие данные: 1) природа катионов, заселяющих октаэдрические позиции структуры (одной из наиболее выразительных констант является степень железистости); 2) соотношение трех- и двухвалентных октаэдрических катионов, определяющих

величину заряда октаздрических сеток 2:1 слоев; роль этой константы особенно велика для группы диоктаздрических смектитов; 3) сумма октаздрических катионов, определяющих границы между ди-, ди-три- и триоктаздрическими смектитами; 4) состав двухвалентных катионов; 5) особенности тетраздрических сеток, определяющиеся степенью замещения Si на Al или Fe³⁺:6) суммарный заряд 2:1 слоев и его распределение по октаздрическим и тетраздрическим позициям.

При анализе структурных особенностей внимание фиксировалось на неоднородности межслоевых промежутков по отношению к разбуханию с неорганическими жидкостями, а также в ряде случаев на данных электронографического метода косых текстур, позволяющего устанавливать степень трехмерной упорядоченности и общую окристаллизованность минерала. Кроме того, для эталонных образцов морфологические особенности кристаллов изучались методами электронной микроскопии.

При характеристике генетических групп смектитов учитывались конкретные геологические обстановки и типы пород или минералов, с которыми парагенетически связаны смектиты, физико-химические и термодинамические условия и механизм образования.

использовались литературные данные, работе достаточно четко характеризующие минералы с кристаллохимической и генетической точек зрения, и материалы многолетних исследований авторов по всем выделенным геокристаллохимическим группам смектитов, служившие опорными образцами или эталонами при разработке классификационной схемы. Использовано 230 анализов. для которых были получены достаточно надежные рентгенометрические и химические характеристики с указанием геологической привязки.

Все химические анализы были пересчитаны на кристаллохимические формулы. Расчет производился по обычной схеме, основанной на предположении, что анионный каркас половины ячейки 2:1 слоев имеет суммарную отрицательную валентность 22. Достоверность полученных таким образом формул не всегда полностью обоснована главным образом из-за возможных аморфных, трудно выявляемых примесей типа опала или гидроокисей железа и др. Как правило, допускалось, что в состав обменных катионов входят преимущественно Са, Na и К. Исключения были сделаны, когда было очевидно, что сумма обменных катионов аномально мала, или когда сумма октаэдрических катионов незначительно превышает 2 (до 0,1); в этих случаях состав обменных катионов дополнялся Mg. Минеральные разновидности выделялись в соответствии с классификацией, приведенной в табл. 6.

ГЕОКРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ГРУППЫ ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ

Прежде чем перейти к генетической характеристике и к рассмотрению геологических обстановок, в которых встречаются выделенные группы смектитов, необходимо отметить следующее. Сам факт отсутствия в литературе схемы генетической типизации смектитов с учетом их кристаллохимических является случайным. Даже ДЛЯ распространенных, детально и многократно изученных смектитов, как А1монтмориллониты, составляющих основу бентонитовых глин, до сих пор точно не установлены геологические и физико-химические условия появления низкои высокозарядных Мд-монтмориллонитов, так же как не выяснены причины исключительно редкой встречаемости Al-бейделлитов. В еше большей степени это относится ко всем другим группам смектитов. Такое положение объясняется рядом причин. Прежде всего следует учитывать, что многие физико-химические параметры приводят к одному термодинамические кристаллохимическому результату. Например, возможность вхождения А1 в

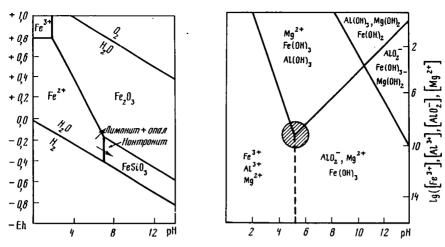


Рис. 7. Зависимости стабильности различных соединений железа и кремния от рН и Еһ

Рис. 8. Зависимость формы соединения Al, Mg и Fe от pH и концентрации этих элементов в растворе

тетраэдры может быть связана, с величиной pH среды, анионным составом растворов, состоянием и концентрацией участвующих в реакциях компонентов и, естественно, со значениями P и T. Это наглядно иллюстрируется серией экспериментальных работ по синтезу 2:1 диоктаэдрических минералов [Томашенко и др., 1975; Франк-Каменецкий и др., 1973].

Вторая, не менее важная причина связана с тем, что при некоторых физикохимических параметрах (pH, Eh, концентрации компонентов) их изменения в очень узких пределах могут приводить к появлению существенно разных минеральных фаз. Иллюстрацией этому могут служить диаграммы устойчивости аморфных гидроокислов Fe, Al, Mg в зависимости от рH, показанные на рис. 7, 8. Прямые линии изображают границы, разделяющие твердые фазы гидроокислов от находящихся в растворе катионов Fe, Mg, Al3+ (в кислой среде) или AlO2 (в щелочной среде). Из рис. 8 хорошо видно, что в сравнительно узкой области низких концентраций при pH≈5 возможно появление Al фактически в трех состояниях: в твердой фазе гидроокиси Al(OH)3, в катионной (Al3+) или анионной (AlO₂) формах. Понятно, что в природных условиях небольшие вариации физикохимических параметров среды при рН≃5 могут заметно кристаллохимические особенности образующихся смектитов.

Естественно, что на современном уровне наших знаний о конкретных физикохимических обстановках, в которых происходит формирование каждой кристаллохимической группы смектитов, не всегда можно дать достаточно исчерпывающую картину генезиса этих минералов. Задача облегчалась тем. что для большинства групп смектитов в распоряжении авторов имелись собственные эталонные образцы, условия образования которых были достаточно ясны. Эти данные были накоплены в течение более чем 25-летней работы при литологопетрографическом и минералогическом изучении весьма разнообразных геологических объектов. К ним относятся: 1) осадочные формации различных климатических и геотектонических обстановок: гумидные — угленосные, красноцветные, кремнисто-карбонатные, эвапоритовые и др; 2) вулканогенные и вулканогенно-осадочные комплексы, в том числе и те, к которым приурочены месторождения бентонитов и цеолитов; 3) области современной вулканической и гидротермальной деятельности (Камчатка, Курильские острова); 4) коры выветривания или, возможно, "камуфлированные" проявления гидротермальной деятельности; 5) современные осадки и породы осадочного чехла океанов (по материалам глубоководного бурения DSDP в пределах различных геотектонических структур океанического дна); 6) продукты вторичного наземного изменения платобазальтов (Тунгусская синеклиза, Исландия); 7) продукты подводного преобразования базальтоидов океанического дна; 8) рудоносные отложения Керченского железорудного месторождения и рифтовой зоны Красного моря.

Очень продуктивными при интерпретации характера природных процессов оказались литературные данные по детальному изучению синтеза и эволюции смектитов в почвах тропического климата, а также экспериментальные работы, моделирующие процессы тропического почвообразования [Рацие, 1970; Педро, 1971; Дюшофур, 1970]. Быстрое течение процесса в условиях смены дождливых и засушливых сезонов, отличия плювиального режима в горах и на равнинах, возможность на ограниченных участках территории, в этих как бы "природнолабораторных" условиях, изучить динамику преобразования материала различных типов осадочных, кислых и основных магматических пород — все это дает ценный материал для суждения о роли породы-хозяина, составе и условиях миграции водных растворов и др.

Помимо этого, для интерпретации генезиса смектитов мы учитывали экспериментальные данные по физико-химической стабильности окисных и силикатных соединений Al, Fe, Mg [Педро, 1971; Франк-Каменецкий и др., 1973; Wildman et al., 1971; Harder, 1976]. В сочетании с анализом кристаллохимических особенностей для некоторых смектитов они помогали решить как бы обратную задачу — условную реконструкцию их генезиса. Это было особенно полезно в тех случаях, когда оказывалось необходимым использовать литературные материалы, в которых фигурировали надежные и оригинальные аналитические данные, но отсутствовала геологическая характеристика объекта, позволяющая судить об условиях формирования минерала (к таким относятся, в частности, почти все образцы различных музейных коллекций).

В табл. 12 дается геокристаллохимическая классификация смектитов. Хотя в разработке классификации использовано 230 анализов, в таблице из-за ограниченности объема приводятся только типовые кристаллохимические формулы наиболее типичных эталонных образцов с достаточно надежно установленным генезисом. Рис. 9 иллюстрирует распространение разных групп смектитов в различных геологических обстановках.

Таблица 12

Типовые кристаллохимические формулы (катионный состав) эталонных образцов смектитов различных геологических обстановок, положенные в основу их геокристаллохимической классификации [Дриц, Коссовская, 1980]

- I. Al-смектиты, $z \le 0.25$
- I^a. Монтмориллониты
- 1. Ископаемая почва на осадочных породах, Казахстан

$$Si_{3,83}Al_{0,17}$$
 ($Al_{1,47}Fe_{0,18}^{3+}Mg_{0,35}$) $Ca_{0,13}Na_{0,26}$.

2. Кора выветривания гнейсов, Ольхон, псевдоморфоза по плагиоклазу

$$Si_{3.83}Al_{0.17} (Al_{1.7}Fe_{0.04}^{3+}Fe_{0.01}^{2+}Mg_{0.25}) Na_{0.05}Ca_{0.017}K_{0.04}$$
.

3. Синтетический в прожилках, Ольхон

$$Si_{4,02}(Al_{1,51}Fe_{0,15}^{3+}Mg_{0,29})K_{0,01}Ca_{0,18}.$$

4. Глина геотермального поля Паужетки, Камчатка

$$Si_{4,02}(Al_{1,48}Fe_{0,09}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}Mg_{0,36})K_{0,27}Na_{0,02}Ca_{0,03}$$

 Глинистые включения дацитандезитового туфа геотермального месторождения о-ва Кунашир

$$Si_{3,85}Al_{0,15} \left(Al_{1,39}Fe_{0,28}^{3+}Fe_{0,03}^{2+}Mg_{0,34} \right) Ca_{0,18}.$$

6. Бентониты в кислых вулканических породах, Вайоминг

$$Si_{3,96}Al_{0,04}$$
 ($Al_{1,72}Fe_{0,06}^{3+}Fe_{0,03}^{2+}Mg_{0,15}$).

7. Бентониты, прослои пепла в угленосной формации Аляски

$$Si_{3,92} Al_{0,08} \left(Al_{1,48} Fe_{0,18}^{3+} Mg_{0,32}\right) (Ca, K)_{0,42}$$

8. Глина угленосной толщи, Якутия

$$Si_{3,98}Al_{0,02}$$
 $(Al_{1,50}Fe_{0,18}^{3+}Fe_{0,07}^{2+}Mg_{0,25})K_{0,08}Na_{0,06}$.

9. Глина по пепловому прослою в терригенных отложениях продуктивной толщи Азербайджана

$$Si_{3,94} Al_{0,06} \left(Al_{1,66} Fe_{0,06}^{3+} Mg_{0,30}\right) Na_{0,24}$$

10. Глина в Норвежском море. Рейс 38, скв. 345, DSDP

$$Si_{3,83}Al_{0,17} \left(Al_{1,30}Fe_{0,23}^{3+}Fe_{0,05}^{2+}Mg_{0,38}\right) K_{0,15}Na_{0,23}Ca_{0,13}$$

- $\mathbf{I}^{\mathbf{d}}$. Высокозарядные монтмориллониты
- 11. Бентониты в вулканогенных толщах аридных обстановок, штат Аризона, тип Чето

$$Si_{3,93}Al_{0,07} (Al_{1,28}Fe_{0,09}^{3+}Mg_{0,71}) Na_{0,54}$$

12. Прослои пепла в загипсованных терригенных породах. Продуктивная толща Азербайджана

$$Si_{3,90} Al_{0,10} (Al_{1,29} Fe_{0,10}^{3+} Mg_{0,71}) Na_{0,51}$$

- I^B. Бейделлиты
- 13. Прожилки и синтетические образования. Рудник Блек Джек, штат Айдахо

$$Si_{3.48}Al_{0.52}$$
 (Al_{1.98} Fe³⁺_{0.02} Mg_{0.01}) Na_{0.47} K_{0.02}.

- II. Al-Fe-смектиты, 0,25<z<0,5
- II^a. Al-Fe-монтмориллониты
- Тропические почвы на осадочных и кислых магматических породах. Бурая зутрофная почва, Африка.

$$Si_{3.87}Al_{0.13} (Al_{1.45}Fe_{0.42}^{3+}Mg_{0.16}) M_{0.20}^{+}$$

15. Глинистые включения в дацит-андезитовом туфе, о-в. Кунашир

$$Si_{3,91}Al_{0,09}$$
 $(Al_{1,36}Fe_{0,40}^{3+}Fe_{0,02}^{2+}Mg_{0,25})K_{0,04}Na_{0,02}Ca_{0,10}$

16. Бентониты

$$Si_{3.95}Al_{0.05}$$
 ($Al_{1.43}Fe_{0.36}^{3+}Mg_{0.12}$) $K_{0.13}Na_{0.11}Ca_{0.10}$.

17. Глина в терригенных отложениях продуктивной толщи Азербайджана
$$Si_{3,90}$$
 $Al_{0,10}$ $\left(Al_{1,39}Fe_{0,36}^{2+}Mg_{0,30}\right)M_{0,30}^+$.

18. Олигоценовая глина в Норвежском море. Рейс 38, скв. 345, DSDP
$$Si_{3.79} Al_{0.21} \left(Al_{1.31} Fe_{0.38}^{3+} Fe_{0.03}^{2+} Mg_{0.24}\right) K_{0.08} Na_{0.29} Ca_{0.11}$$
.

19. Миоценовая глина Панамской котловины, скв. 155, DSDP Si_4 ($Al_{1.25}Fe_{0.30}^{3+}Fe_{0.01}^{2+}Mg_{0.44}$) $K_{0.05}Na_{0.04}Ca_{0.18}$.

il^б. Al, Fe-бейделлиты

20. Тропические почвы. Вертисоль на граните

$$Si_{3,59}Al_{0,41}(Al_{1,33}Fe_{0,49}^{3+}Mg_{0,21}).$$

21. Солодизированные солонцы на мергеле

$$Si_{3,41}Al_{0,59} (Al_{1,36}Fe_{0,48}^{3+}Mg_{0,19}).$$

22. Глина геотермального поля, хр. Камбальный, Камчатка

$$Si_{3,41}Al_{0,59}$$
 ($Al_{1,51}Fe_{0,37}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}Mg_{0,06}$).

III. Fe, Al-смектиты, 0,5<z<1,2

Ш^а. Fe, Al-монтмориллониты

23. Глина в месторождении железных руд Керчи

$$Si_{3,79} Al_{0,21} \left(Al_{1,07} Fe_{0,77}^{3+} Mg_{0,15}\right) K_{0,14} Na_{0,09} Ca_{0,07}.$$

24. Современные осадки на ВТП

$$\mathrm{Si}_{3,99} \Big(\mathrm{Al}_{1,60} \mathrm{Fe}_{0,34}^{3+} \mathrm{Fe}_{0,02}^{2+} \mathrm{Mg}_{0,46} \Big) K_{0,06} \mathrm{Na}_{0,21} \mathrm{Ca}_{0,07}.$$

Шб. Fe, Al-бейделлиты

25. Тропические почвы на основных породах. (Вертисоль на амфиболите) $Si_{3.67}Al_{0.33}$ ($Al_{1.07}Fe_{0.58}^{3+}Mg_{0.47}$).

26. Современная красная глина Тихого океана

$$Si_{3,53}Al_{0,47}$$
 $(Al_{0,96}Fe_{0,88}^{3+}Fe_{0,02}^{2+}Mg_{0,26})$ $K_{0,16}Na_{0,03}Ca_{0,11}$.

27. Меловая глина Атлантического океана. Рейс 2, DSDP, скв. 9 Si₃₋₅₄ Al_{10.46} (Al_{10.90} Fe_{10.80} Mg_{10.34}) K_{10.23} Na_{10.03} Ca_{10.06}.

28. Меловая глина Индийского океана. Рейс 27, DSDP, скв. 259
Si_{3.69} Al_{0.31} (Al_{1.05} Fe_{0.63} Mg_{0.32}) K_{0.21} Na_{0.04} Ca_{0.05} Mg_{0.06}.

29. Меловая глина Тихого океана. Рейс 20, DSDP, скв. 196

$$Si_{3,50}Al_{0,50}\left(Al_{1,20}Fe_{0,59}^{3+}Mg_{0,21}\right)K_{0,24}Na_{0,06}Ca_{0,01}Mg_{0,11}$$

30. Современные осадки ВТП

$$Si_{3,36}Al_{0,64}$$
 $(Al_{0,38}Fe_{1,13}^{3+}Mg_{0,50}) K_{0,24}Na_{0,48}Ca_{0,10}$.

IV. Fe-смектиты, 1,2<z<3,0

IV^a. Тетракремниевые нонтрониты

31. Никеленосная кора выветривания ультрабазитов Урала

$$Si_{3,71}Al_{0,29}$$
 (Fe_{1,48} Mg_{0,06} Ni_{0,08} Al_{0,32}) Ca_{0,20}.

32. Прожилки и синтетические образования. Магматический комплекс, Венесуэла

$$Si_4$$
 (Al_{0,02} Fe³⁺_{1,78} Mg_{0,21}) Na_{0,02} Ca_{0,07}.

33. Рудоносные осадки Красного моря

$$Si_4$$
 (Al_{0,20} Fe_{0,38} Fe_{1,13} Mg_{0,29}) K_{0,30} Na_{0,04} Ca_{0,10}.

34. Гидротермальные осадки, Галапагосс

$$(Si_{3,89}Al_{0,07}Fe_{0,04}^{3+})(Fe_{1,55}^{3+}Mg_{0,39})Ca_{0,03}Na_{0,35}K_{0,37}.$$

IVб. Нонтрониты

35. Тропические почвы Африки. Вертисоль на долерите

$$Si_{3,41}Al_{0,59}$$
 ($Al_{0,57}Fe_{1,26}^{3+}Mg_{0,27}$).

36. Почва на базальте

$$Si_{3,38}Al_{0,62} (Al_{0,47}Fe_{1,37}^{3+}Mg_{0,27}).$$

37. Прожилки в гранитогнейсах Ольхона

$$Si_{3,37}Al_{0,63}$$
 $\left(Al_{0,09}Fe_{1,87}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}Mg_{0,02}\right)Na_{0,02}Ca_{0,11}$

38. Синтетические выделения на выветренных Fe-сапонитах Японии

$$(Si_{3,52}Al_{0,45}Fe_{0,03}^{3+})(Fe_{1,81}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}Mg_{0,24})K_{0,04}Na_{0,25}Ca_{0,13}.$$

39. Замещение стивенсита в выветренных скарнах Урала

$$Si_{3,39}Al_{0,61}$$
 $(Al_{0,01}Fe_{1,84}^{3+}Fe_{0,03}^{2+}Mg_{0,12})Ca_{0,19}Mg_{0,07}$.

40. Рудоносные осадки Красного моря

$$(Si_{3,58}Al_{0,28}Fe_{0,14}^{3+})(Fe_{1,45}^{3+}Fe_{0,45}^{2+}Mg_{0,18})K_{0,16}Na_{0,48}Ca_{0,05}$$

41. Рудоносные осадки оз. Малави

$$Si_{3,59}Al_{0,41}$$
 $(Al_{0,06}Fe_{1,89}^{3+}Mg_{0,11})$ $K_{0,06}Na_{0,07}Ca_{0,11}$.

42. Подводное изменение базальтов. Рейс 37. DSDP

a)
$$Si_{3.60}Al_{0.39}$$
 (Fe_{1.77}Mg_{0.23}) K_{0.46}Na_{0.08}Ca_{0.02};

6)
$$\left(\text{Si}_{3.57} \text{Al}_{0.08} \text{Fe}_{0.35}^{3+} \right) \left(\text{Fe}_{1.63}^{3+} \text{Mg}_{0.46} \right) \text{K}_{0.53} \text{Na}_{0.02} \text{Ca}_{0.03}$$

IV^B. Тетраферринонтрониты

43. Замещение амфибола в гнейсах Ольхона

$$Si_{3,45}Fe_{0,55}^{3+}$$
 ($Fe_{1,82}^{3+}Fe_{0,17}^{2+}$) $Na_{0,02}Ca_{0,23}$.

44. Синтетические образования в рудоносном теле Саксаганского месторождения

$$Si_{3,33}Fe_{0,67}^{3+}$$
 ($Fe_{1,48}^{3+}Fe_{0,33}^{2+}Mg_{0,19}$) $Mg_{0,53}Ca_{0,06}$.

45. Синтетические образования на Fe-Cu-сульфидах

$$Si_{3,16}Fe_{0,84}^{3+}$$
 ($Fe_{2,07}^{3+}Fe_{0,05}^{2+}$) $Ca_{0,28}$.

Группа монтмориллонитов-бейделлитов. В зависимости от величины и расположения заряда подразделяется на три подгруппы (см. табл. 12, обр. 1—13).

Алюминивые монтмориллониты чрезвычайно широко распространены среди типов геологических образований. В поликомпонентном глинистом веществе (глины, цемент песчаников) монтмориллониты часто являются породообразующими минералами многих осадочных сформировавшихся в мезозойско-кайнозойского возраста. **V**СЛОВИЯХ гумидного, так и аридного климата. Встречаются они нередко и в палеозойских отложениях, не вышедших за пределы изменений стадии начального эпигенеза. Монтмориллониты — обычные компоненты пород вулканогенных комплексов, областей гидротермального изменения, кор выветривания, почв. океанических осадков. К данной группе принадлежит подавляющее большиниство месторождений бентонитов.

Мономинеральные пласты монтмориллонитовых глин приурочены обычно к прослоям измененных пеплов риолитового или трахит-риолитового состава, но встречаются иногда и среди собственно осадочных отложений.

Низкозарядные монтмориллониты, отличающиеся практически почти полным отсутствием Al в тетраэдрических позициях, среди рассматриваемой группы распространены наиболее широко и способны формироваться в широком диапазоне геологических обстановок.

Классическими представителями подгруппы низкозарядных монтмориллонитов являются бентониты "типа Вайоминг", выделенные впорвые Р. Гримом и Г. Кульбицким [Grim, Kublitcki, 1961], а позднее — Ч. Уивером и Л. Полландом [Weaver, Polland, 1973]. Эти авторы показали их отличия от высокозарядных монтмориллонитов, характеризующихся повышенными содержаниями Мд в октаэдрах, названных ими Чето-типом и слагающих другой тип бентонитов. Бентониты, которым посвящена обширнейшая литература, рассмотрены и обобщены К. Вогтом и Г. Костером [Vogt, Koster, 1978]. Эти авторы детально исследовали 19 образцов типичных бентонитов из наиболее известных месторождений США. Японии, ФРГ и показали, что все они характеризуются исключительной близостью химического состава. Это было доказано путем исключения из валового химического анализа всех примесей, включая как кристаллические (кварц, полевые шпаты и др.), так и аморфные компоненты SiO₂, Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Таким образом, оказалось, что отмечавшиеся ранее некоторые вариации химического состава промышленных бентонитов связаны не с кристаллохимическими отличиями смектитов, а с неоднородностью фазового состава образцов.

Рассмотрим несколько примеров распространения и генезиса низкозарядных монтмориллонитов, не связаных с месторождениями бентонитов.

Примером чисто осадочного генезиса монтмориллонитов могут служить мономинеральные глины, встреченные в составе пород верхнеюрской угленосной формации Якутского бассейна (см. табл. 12, обр. 8). Было установлено, что

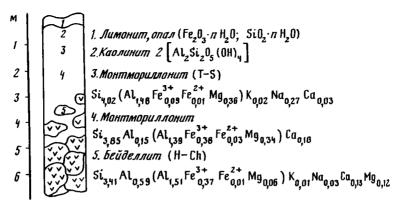
	•		κo	нтине	нт			ОКЕ	AH			
Смектиты		Почвы и коры титы выветри-		мально- ые породы		ированные нно-осадоч- очные	Осадочный чехол оксанов и современных рифтовых областей					
		вания (совре- менные и древние)	Совре- менные геотер- мальные поля	Древние образова- ния	Вулкано- генно- осадочные	Осадочные	Абиссаль- ные равнины	Рифтовые зоны и разломы	Области сопряжений континен- тальной и океаниче- ской коры	Магмати- ческий субстрат		
ı	Al M* (*	1,2	4 5	6	7	8,9			10			
AL	B 3 M I ⁶		7	? 11	12	?						
"	Al Бi ^в	?	?	13	7	?						
li	AlFe M II ^a	14	15		16	17			18			
Al-Fe	Al-Fe БИ	20 21	22	?	?	?						
III	Fe_Al M IIIª	?				23	ļ	24		; ;		
Fe-Al	FeAl Б III ⁶	25	?	?			26 27 28 29	30		?		
IV	тетракрем- ние вые Н IV ^á	. 31		32				33 34				
	H IV6	35 36		? 38 ? 38 39				40 41		43		
Fe	тетраферри Н IV®	?		43 44 45 46								

Рис.9. Геокристаллохимическая схема распределения диоктаэдрических смектитов в различных геологических обстановках континентов и океанов (цифры соответствуют номерам образцов в табл. 12)

первичным материалом формирования глинистого вещества являлись триоктаэдрические слюды. Удалось проследить динамику кристаллохимического преобразования гидрослюд, подчиненную фациальным обстановкам, зависящую от "агрессивности" среды осадконакопления и воплотившуюся в ряду триоктаэдрическая гидрослюда—хлорит-вермикулиты—монтмориллонит— каолинит. Среди многообразия поликомпонентных глин с перечисленными составляющими мономинеральные монтмориллонитовые глины оказались приуроченными к озерным осадкам с низкими скоростями седиментации, а каолинитовые — к отложениям болот и зарастающих водоемов, нередко покрывающих озерные отложения [Коссовская, 1962; Дриц, Коссовская, 1963].

В другом генетическом типе, в глинах современного гидротермального поля Камчатки (Восточная Паужетка), наблюдается такое же близкое соотношение в разрезе монтмориллонитовых (см. табл. 12, обр. 4) и перекрывающих их каолинитовых глин. В данном случае вся глинистая пачка образовалась при метасоматической глинизации аггломератового дацит-андезитового туфа. Вертикальная зональность в составе глин определяется изменением рН гидротермальных растворов, меняющихся от слабощелчных в глубинных зонах до резко кислых на поверхности [Набоко, 1966; Дриц, Коссовская, 1989].

Схематично распределение минералов по разрезу с изменением pH показаны на рис. 10. В самой верхней пачке присутствуют каолиниты, перекрытые коркой лимонита и опала. Каолинитовый слой подстилается Al-тетракремниевыми монтмориллонитами. При движении вниз в пачке мощностью всего около 6 м в 52



Андезито-дацитовая тифобрекчия

Рис. 10. Распределение глинистых минералов в разрезе геотермального поля (Камчатка, Паужетка)

измененных андезитодацитовых туфах последовательно появляются монтмориллонитовые глины с практически идентичным составом катионов в октаэдрах, но с нарастанием заряда в тетраэдрах вплоть до формирования бейделлитов.

Выразительным примером локального наследования первичного состава минерала-хозяина является Са-монтмориллонит, замешающий плакиоклаз в коре выветривания ортоамфиболитов (см. табл. 12, обр. 2). Не монтмориллонитовых интерес представляют прослои меньший замещающих вулканическое стекло трахит-андезитового состава в базальных слоях олигоценовых пород осадочного чехла Северной Атлантики (см. табл. 12, обр. 10). Для океанических пород Al-монтмориллониты обычно не характерны. Там широко распространены различные типы диоктаздрических смектитов с повышенным содержанием Fe в октаэдрах. Проявления кислого вулканизма, обнаруженные в скв. 345 (Норвежское море), явились следствием деструкции и ассимиляции пород континентальной коры в этом участке Атлантического океана (материалы DSDP, рейс 38). Появление бентонитоподобных глин оказалось данном случае определенным индикатором. отразившим специфику геологического строения и истории развития этого района Атлантики [Дриц, Коссовская, 1980].

В заключение следует подчеркнуть, что, несмотря на все разнообразие происхождение геологических обстановок. низкозарядных обычно C преобразованием изначально монтмориллонитов связано алюмосиликатного маложелезистого реакционноспособного материала, которым чаше всего служит кислая вулканокластика. Очень важен и характер катионно-анионный насыщающих породу растворов, состав которых обеспечивает слабощелочной или близкий нейтральному режим, благоприятный для синтеза низкозарядных монтмориллонитов; относительно высокой концентрации SiO₂ в растворе (~50—100 ррт) понижение рН<5—5,5 будет приводить к разрушению 2:1 структуры и образованию каолинита.

Высокозарядные монтмориллониты. Эта группа смектитов распространена значительно меньше, чем описанная выше. Как уже упоминалось, среди месторождений бентонитов США они известны под названием Чето-тип. Данные о происхождении высокозарядных монтмориллонитов очень фрагментарны и неполны. Пять образцов, химический состав которых приводится в табл. 12, судя по описанию, представляют мономинеральные прослои измененных пеплов риолитового состава в отложенных третичных вулканогенно-осадочных

комплексов юго-западных и южных районов США и Мексики (см. табл. 12, обр. 11). Более детальные сведения, которые позволили бы судить о геологических условиях формирования высокозарядных монтмориллонитов, в литературе отсутствуют. В СССР они практически не описаны.

Однако можно высказать некоторые соображения 0 генезисе специфических монтмориллонитов, рассматривая один из образцов, бывших в распоряжении авторов, а также некоторые литературные и экспериментальные данные. Таким был образец монтмориллонита, образованный по пепловому прослою в глинах продуктивной толщи р. Гердыман-Чай в Азербайджане (см. табл. 12, обр. 12). Формирование этих отложений происходило в эвапоритовой фации мелководного плиоценового бассейна, где шла интенсивная садка гипса, целестина и барита [Коссовская, 1954]. Са-Мg-сульфатные или хлоридно-сульфатные воды с относительно низкими значениями рН и высокой концентрацией катионов щелочных земель являлись благоприятной средой, в которой при переработке кислой пирокластики могло идти формирование высокозарядного монтмориллонита. Высокая активность Мд обеспечивала его участие в формировании октаэдрических сеток. Кислая среда препятствовала вхождению Al в тетраэдрические сетки, но так же, как и в отношении Mg, была благоприятной для его вхождения в октаэдры. Подобное поведение А1 при синтезе силикатов хорошо проидлюстрировано рядом экспериментальных работ [Томашенко и др., 1975; Франк-Каменецкий и др., 1983].

Таким образом, можно предположить, что высокозарядные монтмориллониты, по крайней мере в некоторых случаях, являются индикаторами бассейнов Ca—Mg-сульфатно-хлоридного типа. Географическое положение месторождений бентонитов Чето-типа в США не находится в противоречии с высказанным предположением.

Потверждением возможности образования высокозарядных монтмориллонитов в осолоненных водоемах является их кристаллохимическое сходство со своеобразной слюдой-лейкофиллитом, установленной в толще галитовых и калийно-магнезиальных солей купола Индер (Прикаспийская впадина) [Соколова и др., 1976]. Лейкофиллит также образуется по прослоям измененной кислой пирокластики, основной слоевой заряд в структуре минерала также концентрируется в октаэдрических сетках и связан с высоким содержанием катионов Mg. Лейкофиллиты можно рассматривать как следующую ступень агградационной линии высокозарядных 2:1 минералов. В отличие от монтмориллонитов они образуются на значительно более высокой стадии осолонения при участии Na—K-хлоридных растворов.

Конечно, нельзя считать, что это единственный путь образования высокозарядных монтмориллонитов: очень вероятно, что их можно встретить в составе гидротермальных образований, хотя среди современных полей гидротермальноизмененных пород Камчатки и Курильских островов, несмотря на специально проведенные исследования, они пока не были обнаружены ни нами, ни другими исследователями.

С.И. Набоко и С.И. Берхин [1970] описали высокомагнезиальные монтмориллониты в толще игнимбритов месторождения Горячий пляж на о-ве Кунашир. Однако анализ приведенных названными авторами рентгенограмм показывает одновременное присутствие в образцах ди- и триоктаэдрических смектитов, о чем свидетельствуют отражения с $d_{(060)}$ = 1,49 и 1,535 Å. Изучение этого же разреза, проведенное нами, показало кристаллохимическое разнообразие состава смектитов, представленных ди- и триоктаэдрическими разновидностями, образующих яркие, разных оттенков зеленые и зеленовато-бурые пятнавкрапленники на фоне белой спекшейся массы туфа. Связано это с различным составом вкрапленников пемзы, по которым образуются смектиты, а также, возможно, с разновременной и различной по интенсивности смектитизацией,

идущей под влиянием гидротермальных растворов. Типичные высокозарядные монтмориллониты встречены не были, однако исключать их образования в этих условиях, конечно, нельзя. Скорее всего, они еще будут обнаружены, тем более что высокоминерализованные Са—Мg-хлоридно-сульфатные растворы достаточно обычны среди вод современных областей гидротермальной деятельности.

Бейделлиты. Встречаются очень редко. По существу, известен только один пример чистого бейделлита в образцах из рудника Блек Джек — штат Айдахо(см. табл. 12. обр. 13), описанных впервые Е. Шенноном и К. Россом [Ross, Shannon, 1925] и точно идентифицированных уже по музейным экспонатам А. Виром и Р. Грин-Келли [Weir, Green-Kelly, 1962]. Указанные образцы представляют небольшие включения в толще измененных туфов или встречаются в виде прожилков в породах. вмешающих золото-серебро-свинцовое оруденение. несомненно, гидротермальное происхождение. Название "бейделлит" было предложено впервые Е. Ларсеном [Larsen, Wherry, 1925] применительно к образцу глины также гидротермального генезиса (небольшое включение и прожилки), описанному вначале этими авторами как леверьерит в одном из рудников Колорадо. Однако последующие исследовадния и пересчет химической формулы свидетельствовали о том, что образец не был мономинеральным. То же относится к третьей находке К. Росса и Е. Шеннона (Ross, Shannon, 1925), описавших бейделлиты в глинах ортоклазово-трахитовых аркоз в Арканзасе. Пересчет химического анализа также свидетельствует о присутствии примесей, мешающих точной идентификации бейделлита. Последний пример очень интересен: щелочной характер пород дает основание считать, что там действительно присутствует бейделлит — это первое описание этого минерала в стратифицированных вулканогенно-осадочных формациях.

Исходя из экспериментальных данных следует предположить, что формирование бейделлитов происходило в щелочной среде, делавшей возможным вхождение алюминия в тетраэдры. Такая среда могла быть обусловлена как щелочным характером вмещающих пород, в которых формировались бейделлиты, так и специфичекским типом гидротермальных растворов. Можно было бы надеяться встретить бейделлит в щелочных вулканогенных толщах, а также в седиментационных эвапоритовых бассейнах щелочного типа, в частности в содовых озерах в парагенезе с цеолитами. Однако, как будет показано ниже, в щелочной обстановке содовых озер практически весь Al расходуется на образование силикатов с каркасными структурами, что обусловливает формирование весьма своеобразной ассоциации глинистых минералов — стивенситов, керолитов и т.п.

Смектиты, которые можно отнести к бейделлиту, были описаны в угленосной толще Караганды [Шутов и др., 1971] и в некоторых глинах, богатых органикой [Ross, Hendricks, 1945]. Однако уверенности в том, что это действительно бейделлиты, нет. Хотя в кислых средах с рН 4—5, особенно в присутствии органических кислот, АІ делается подвижным и может участвовать в синтезе слоистых силикатов, но, по всем экспериментальным данным, в этих условиях он будет присутствовать только в шестерной координации. Кроме того, нет уверенности в чистоте образцов, а незначительное неучтенное присутствие каолинита или алюминия в межслоевых промежутках (весьма вероятное в таких обстановках) может дать при пересчете кристаллохимическую формулу бейделлита. Поэтому, говоря об "бейделлитовости" смектита, небходимо всегда быть уверенным в чистоте и мономинеральности образца, что на современном аналитическом уровне требует применения специальных методов.

Промежуточные формы смектитов — монтмориллонит-бейделлиты — наиболее часто встречаются в месторождениях бентонитов западных районов США. Не исключено, что это связано с распространением среди третичных отложений этих районов щелочных эвапоритовых вулканогенно-осадочных комплексов.

Al-Fe-смектиты. Минералы данной группы также весьма широко представлены в различных типах геологических обстановок. В отличие от предыдущей группы, здесь пока не обнаружены высокозарядные монтмориллониты, зато широко распространены бейделлиты, которых так мало среди Al-содержащих смектитов.

A1—Fe-монтмориллониты со средним содержанием Fe^{3+} в октаэдрах ($z \simeq 0,35$) иногда встречаются среди бентонитов (см. табл. 12, обр. 16, 17), обнаружены в виде прослоев в глинах третичных отложений континентов и океанов (см. табл. 12, обр. 18, 19), найдены в гидротермально-измененных породах современных вулканических областей (см. табл. 12, обр. 5).

Материалы Ф. Дюшофура [1970] и особенно Е. Паке [Paque, 1970] изучавшей многочисленные профили почв в различных ландшафтных зонах Африки. рассмотреть на природном материале кристаллохимические позволяют особенности смектитов, зависящие от состава материнских пород и условий выветривания. Е. Паке обращает внимание на близкий к бейделлитовому состав всех изученных смектитов и наглядно иллюстрирует их нарастающую железистость в зависимости от содержания Ре в породе-хозяине, начиная от маложелезистых осадочных пород, через промежуточные кислые кристаллические породы граниты и гнейсы и кончая базальтами, диабазами и амфиболитами. Однако Е. Паке не обратила внимание еще на одну важную особенность изученных минералов. а именно на зависимость распределения тетраэдрического и октаэдрического структуре смектитов ОТ характера ландшафта почвообразования Анализ материала позволяет наметить довольно отчетливый ряд: Al—Fe-монтмориллониты, Al—Fe-бейделлиты, Al—Fe-высокозарядные бейделлиты в почвах, развитых на одних и тех же материнских породах, но в разных ландшафтных обстановках (рис. 11). Собственно монтмориллониты с тетраздрическим зарядом присутствуют только в бурых эотрофных почвах (см. табл. 12, обр. 14), формирующихся в условиях довольно сильного промывного режима и являющихся часто переходной ступенью к кислым ферриалитным почвам, где доминирующим минералом является уже каолинит, а железо присутствует только в виде гидроокислов.

Е. Паке подчеркивает легкость перехода бурых эотрофных почв в ферриалитные при нарастании кислого промывного режима и рассматривает железистые монтмориллониты как "резерв" железа, высвобождающегося в процессе нарастающего гидролиза. Ф. Дюшофур [1970] отмечает, что в тропическом климате на базальтовых склонах часто наблюдается зональное распределение почв, контролируемое ландшафтом и количеством выпадающих осадков: наверху, под террасой, состоящей из свободных гидроокислов Fe³⁺ и Al, развиты ферриалитные почвы с каолинитом, на склонах — бурые эотрофные, в долинах — вертисоли, т.е. темные почвы, образующиеся в условиях застойного режима и слабого промывания при участии слабощелочных растворов, богатых основаниями.

А1—Fe-монтмориллониты встречены и изучены авторами среди океанических осадков в районах, примыкающих к континентам, характеризующихся субконтитинентальным строением земной коры и развитием не базальтового, а андезитового или дацит-андезитового вулканизма (Норвежское море, скв. 345, 348; Панамская котловина, скв. 155) (см. табл. 12, обр. 18,19). Осадочные толщи миоценового и олигоценового возраста в обоих регионах характеризуются не типично океаническим, а субконтинентальным строением разреза значительной мощности, в первом случае с обилием терригенного алевритового материала, во втором — с флишоидным чередованием карбонатных и глинистых пород (формация Клиппертона).

С точки зрения наследования состава материнских минералов и пород "доноров" заслуживает внимания факт установления высокоразрядных Alмонтмориллонитов и бейделлитов, образующих псевдоморфозы по плагиоклазам

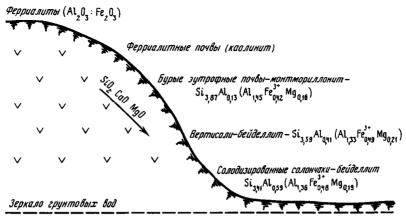


Рис.11. Типы смектитов в тропических почвах

в интенсивно преобразованных океанических базальтах скважины 417 A (табл. 13, обр. 1) [Rusinov et. al., 1980a].

Таким образом, на этих примерах с удивительной четкостью выявляется связь состава смектитов с особенностями состава вулканического материала и с характером геотектонической обстановки. В свете полученных данных Al—Feсмектиты в океанах могут служить определенными индикаторами проявления не типично океанического, а субконтинентального кислого и среднего андезитдацитового или трахит-андезитового вулканизма. Любопытно, что в Панамской миоценовые глины формировались в условиях проявления подводной гидротермальной деятельности, о чем свительствует обильная пиритовая и баритовая минерализация, а также низкие значения, определенных уровнях, рН поровых растворов (7.5). Влияние этих "относительно кислых" растворов зафиксировалось в какой-то мере, по-видимому, тетракремниевом составе смектитов. Близкие по составу Al—Fe-смектиты, описанные М.А. Ратеевым в миоценовых глинах Норвежского моря, где проявления гидротемальной деятельности, отмечались характеризуются замещением части Si на Al в тетраэдрических сетках (см. табл. 12, обр. 18).

А1—Fe-бейделлиты и высокоразрядные бейделлиты. Смектиты тропических почв — вертисолей, несмотря на различную степень железистости, изменяющуюся в довольно широких пределах, по характеру локализации заряда всегда относятся к бейделлитам (см. табл. 12, обр. 20). Наконец, несколько смектитов, изученных Е. Паке [1970] в щелочных почвах — солодизированных солонцах, характеризуются очень высоким тетраэдрическим зарядом [х≥0,5], т.е. принадлежат к подгруппе высокоразрядных бейделлитов (см. табл. 12, обр. 21).

образом. примере почв выразительно подтвердились те Таким на закономерности, которые были установлены экспериментальным путем: вхождение Al в тетраэдрические сетки требует в условиях низких температур щелочной среды, и нарастание "бейделлитовости" смектитов в определенной степени контролируется увеличением значений рН минералообразующих растворов. Можно говорить, по-видимому, и об обратной связи, во всяком случае для Al и Fe—Al-смектитов: высокое содержание Fe³⁺ в тетраэдрах смектитов может рассматриваться как определенный индикатор существования щелочных условий минералообразования. Кроме того, важен и другой фактор. Чем больше катионов Fe³⁺ занимает октаэдрические позиции, тем сильнее проявляется "бейделлитовость" смектитов. По-видимому, искажение октаэдрических сеток при вхождении крупных катионов Fe³⁺ облегчает фиксацию Al в тетраэдрах

Таблица 13

Группа дноктаздрических смектитов с разной степенью железистости
в океанических базальтах [Коссовская, Дриц 1988]

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	55,8	53,28	54,20	56,5	48,27	53,39	50,45
Al ₂ O ₃	32,0	26,30	23,51	15,2	29,97	17,03	15,88
FeO	1,3	3,02	4,34	_	1,87	_	1,04
Fe ₂ O ₃	_	_	_	15,94	_	9,29	10,70
MgO	3,9	5,38	3,54	3,3	5,74	7,51	9,18
CaO	0,47	0,48	0,50	1,0	0,83	1,05	1,06
Na ₂ O	0,35	0,08	0,09		0,30	1,11	0,85
K ₂ O	0,95	0,59	1,77	0,28	0,58	1,82	1,65
Σ	94,85	89,19	87,96	95,28	88,22	91,20	90,81
Si	3,48	3,56	3,71	3,80	3,30	3,46	3,35
Al	0,52	0,44	0,29	0,20	0,70	0,54	0,65
Al	1,82	1,63	1,59	1,00	1,70	0,76	0,59
Fe 3+	_	_	_	0,81	_	0,45	0,54
Fe ²⁺	0,07	0,17	0,25		0,10	_	0,06
Mg	0,11	0,20	0,16	0,19	0,20	0,73	0,91
Mg	0,25	0,34	0,29	0,14	0,38	_	_
Ca	0,03	0,04	0,04	80,0	0,06	0,07	0,07
Na	0,04	0,01	0,02	-	0,04	0,14	0,11
K	0,08	0,05	0,15	0,02	0,05	0,15	0,14

Примечание. Обр. 1—3, скв. 417А: 1-24-2-81-8- везикула, обр. 2-30-6-9, замещение плагиоклаза, обр. 3-30-6-9, жилка; обр. 4, скв. 417Д — 30-24-27 бейделлит-нонтронит — везикула; обр. 5, скв. 417А, 38-3-112-115, замещение плагиоклаза; обр. 6, 7, скв. 223-39-2-46-48 и 39-3-132-134- базальтовая брекчия.

[Дриц, 1975]. Один образец высокоразрядных АІ-Ге-бейделлитов был встречен также среди гидротермальных глин Камчатки (см. табл. 12, обр. 22; см. рис. 10).

Fe-Al-смектиты. В данной группе как бы продолжается тенденция увеличения в структурах разных генетических типов смектитов преимущественной концентрации заряда в тетраэдрических сетках.

Собственно монтмориллониты не были встречены. Пожалуй, только один образец Fe-монтмориллонитовой глины из Керченского железорудного месторождения с зарядом (x + y) = 0.36 (см. табл. 12, обр. 23) может быть отнесен к "пограничному типу" между собственно монтмориллонитами и бейделлитами. Fe-смектиты можно было бы рассматривать как группу, переходную к нонтронитам, так как ряд генетических и кристаллохимических типов находит как бы продолжение в нонтронитовой группе (например, высокозарядные Fe-монтмориллониты \rightarrow тетракремнийнонтрониты). Однако очень четко фиксирующийся разрыв в содержании железа (z = 1, 2 + 1, 7) может, по-видимому, свидетельствовать о самостоятельности группы нонтронитов. Впрочем, не исключено, что дальнейшие исследования покажут существование промежуточной группы между Fe-смектитами и нонтронитами и подтвердят существование непрерывной линии изоморфного замещения $Al \rightarrow Fe$, предполагавшейся K, Россом и C. Хендриксом [Ross, Hendricks, 1945].

Большая сложность в типизации и генетической интерпретации данной группы связана с тем, что если поведение Al и его кристалохимическая фиксация обусловливалась в рассматриваемых процессах (идущих при низких P и T) главным образом pH среды, то в случае железа появляется и другой фактор, осложняющий установление первичного генезиса Fe-смектитов; это

нюансы изменения окислительно-восстановительного потенциала. В литературе имеются данные по динамике мгновенного (исчисляющегося часами) перехода $\mathrm{Fe^{2+}}$ в $\mathrm{Fe^{3+}}$ в октаэдрических слоях $\mathrm{Fe-cmektuto}$ в, не меняющих заметно структуру минерала. Это было выявлено на примере $\mathrm{Fe-can}$ онитов, извлеченных из шахты и переходящих в $\mathrm{Fe^{3+-cmektut}}$ в течение нескольких часов пребывания на воздухе [Коһуата et al., 1973]. То же явление мгновенного перехода закисного железа в окисное было зафиксировано в $\mathrm{Fe-cmektut}$ херченских железных руд [Ципурский, Голубовская, 1989]. Поэтому совершенно не исключено, что многие из описываемых диоктаэдрических смектитов являются на самом деле уже вторичными образованиями по начальным эфемерным триоктаэдрическим сапонитам, сформировавшимся при взаимодействии легкоподвижного $\mathrm{Fe^{2+}}$. Si и $\mathrm{Al.}$

Высокозарядные Fe—Al-монтмориллониты с концентрацией заряда в октаэдрах встречены только в рудоносных современных осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) в районе разлома Кларион [Aoki et al., 1974] (см. табл. 12, обр. 24). Интересно отметить, что данные Fe-монтмориллониты очень схожи как по кристаллохимическим особенностям, так и по генезису с тетракремниевым нонтронитом, описанным в современных рудоносных осадках Красного моря [Бутузова и др., 1979].

На особенностях механизма образования последних мы остановимся при характеристике групп нонтронитов. Пока же, забегая несколько вперед, отметим, что в обоих случаях образцы были взяты не с поверхностного слоя осадков, а с некоторой глубины: тихоокеанские — с глубины 2-4 м, из Красного моря -4—5м. В Красном море на глубине около 4 м значения рН оказались равными 5,4-5,5, в поверхностном слое -- 6. Так как механизм образования Fe-смектитов в осадках ВТП и в рудоносных отложениях Красного моря сходен (в обоих случаях смектиты представляют аутигенные образования, формировавшиеся при участии железокремнистых гидротермальных растворов), то можно предположить, что отсутствие заряда в тетраздрах тихоокеанских Fe-смектитов также объясняется относительно низким рН, затруднившим фиксацию трехвалентных катионов в тетраэдрической сетке 2:1 слоев минерала в осадке, находившемся под воздействием кислых гидротермальных растворов вне непосредственного контакта с морской водой. В отличие от нонтронитов октаэдрический заряд рассматриваемых Fе-монтмориллонитов обеспечивается почти исключительно Mg²⁺, закисного железа в них практически нет (см. табл. 12, обр. 24). Присутствие значительного количества А1 свидетельствует о том, что тихоокеанские высокозарядные Fe-монтмориллониты — разновидность широко распространенных океанических Fe-смектитов, типичных для обстановок тектонического активного дна. Образование их связано с взаимодействием гальмиролитически измененной базальтовой гиалокластики и гидротермальным подтоком Fe—Mg-растворов.

Fe—Al-бейделлиты являются, однако, значительно более распространенной разновидностью смектитов океанических глубоководных глин. Их обнаружили: в современных красных глинах Северно-Западной котловины Тихого океана — В. И. Муравьев (см. табл. 12, обр. 26), в юго-восточной части Тихого океана в зоне трансформных разломов Кларион-Клаппертон — Г.Ю. Бутузова и др. [1976] (см. табл. 12, обр. 30), в меловых отложениях Атлантичекого океана — А. Г. Коссовская и др. [1975] (см. табл. 12, обр. 27, 29), в мелу Индийского океана — В.Д. Шутов (см. табл.. 12, обр. 28) и др. Образцы Fe—Al-бейделлитов относятся к высокозарядным (суммарный заряд (x+y=1) и характеризуются высоким значением октаэдрического заряда ($Mg \simeq 0,5$). Интересно, что в ассоциации с этими образцами были обнаружены гидротермальные гипс и барит — компоненты, необычные для типичного парагенеза красных глубоководных глин, присутствие которых, возможно, объясняет и высокую активность Mg в этом районе.

Другим генетическим типом Fc---Al-бейделлитов являются тропические почвы

типа вертисолей, развитые на меланократовых кристаллических породах и базальтах (см. табл. 12, обр. 25, 25а). Характерной чертой их является очень четкая корреляция содержания железа в структуре минерала с содержанием железа в породе-хозяине. В свою очередь, содержание железа коррелируется с увеличением значений тетраздрического заряда ("степенью бейделлитовости" смектита), что мы отмечали и для предыдушей группы Al—Fe-смектитов. Максимально высокий тетраздрический заряд типичен для бейделлитов вертисолей, образовавшихся по базальтам (обр. 25а).

Группа нонтронитов. Нонтрониты — очень широко распространенная группа минералов, которая объединяет разновидности, достаточно отличающиеся как по своим кристаллохимическим характеристикам, так и по генезису.

Среди генетических типов нонтронитов наибольшее значение имеют три типа: 1) нонтрониты, образующиеся в почвах по основным и ультраосновным породам; 2) нонтрониты кор выветривания или низкотемпературного гидротермального изменения различных изверженных, метаморфических и вулканических пород, содержащих фемические минералы; к этому же типу могут быть отнесены нонтрониты, часто описывающиеся под названием гизенгеритов в измененных породах и скарнах многих железорудных и колчеданных месторождений; 3) нонтрониты современных рудоносных осадков рифтовых зон.

Хотя эти три генетических типа не исчерпывают всех возможных обстановок образования нонтронитов, которые способны синтезироваться в определенных параметрах рН и Еh из растворов, содержащих достаточные концентрации Fe и Si, основные известные находки нонтронитов укладываются в рамки этих групп.

Тетракремниевые нонтрониты встреченыв тех же геологических обстановках, что и Fe—Al-монтмориллониты, а именно — в рудоносных осадках современных рифтовых областей и в продуктах изменения основных и ультраосновных пород. Помимо Fe^{3+} , в октаэдрах структур некоторых нонтронитов присутствует Fe^{2+} (см. табл. 12, обр. 40).

Наиболее ярким и генетически ясным примером условий, благоприятных для образования тетракремниевых нонтронитов, могут служить образцы смектитов, изученные Г.Ю.Бутузовой и др. [1979] из рудоносных осадков впадины Атлантис II Красного моря. Хотя эти образования описывались многими исследователями [Miller et al., 1966; Bischoff, 1972; и др.], понять механизм образования смектитов и причины своеобразия их отдельных кристаллохимических разновидностей удалось только благодаря комплексному исследованию с применением всего арсенала новых методов структурного анализа [Бутузова и др., 1983; Badaut et al., 1985].

Эти авторы установили две разновидности нонтронитов. В поверхностном образце, представляющем Fe^{2+} —Si-гель, смектит характеризуется плохой общей окристаллизованностью; под электронным микроскопом частицы образца имеют неправильно-лепешкообразную форму. Электронографическое изучение показало, что минерал имеет турбостатическую структуру. Это как бы начальная фаза синтеза смектита. Значение d_{060} =1,53Å; данные мёссбауэровской спектроскопии свидетельствуют о том, что минерал триоктаэдрический, с высоким содержанием двухвалентных катионов Fe в октаэдрах, в котором часть Fe замещена на Fe3+. Этот минерал неустойчив и трансформируется путем последовательной перекристаллизации в тетракремнийнонтронит.

В данном случае наблюдается та же зависимость от pH степени замещения Si на R³⁺, что и в случае Al-содержащих монтмориллонитов, хотя здесь она носит как бы инверсионный характер (рис. 12). В поверхностном слое при наиболее высоком значении pH ≈ 6 нонтрониты характеризовались наиболее высоким тетраздрическим зарядом. При движении вниз по колонке осадков мощностью около 5м pH падало до 5,5—5 за счет подтока кислых гидротермальных растворов, в соответствии с более низкими значениями pH увеличивалось содержание Si в

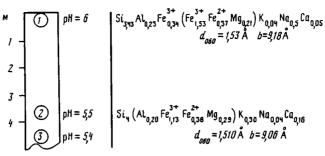


Рис. 12. Характер изменения кристаллохимических особенностей Fe-смектитов в осадках Красного моря в зависимости от pH

Цифры в кружках — номера образцов

тетраэдрических сетках. Отсутствие трехвалентных катионов в тетраэдрах в нонтроните, взятом с глубины колонки в 4 м, подтверждается значением $d_{(060)}$ =1,510Å.

Нонтрониты в нижней части колонки отличаются раскристаллизованностью с типичными для океанических железистых смектитов игольчатыми формами. В условиях вакуума они характеризуются высокой степенью трехмерной упорядоченности структуры, которая установлена с помощью электронографического метода косых текстур [Ципурский и др., 1978]. Очень интересно, что для образцов, взятых из нижней части колонки, характерно повышенное содержание K, который фиксируется в некоторой части слоев, придавая им "слюдоподобную" структуру. После обработки образцов $K_2\text{CO}_3$ и последующего насыщения этиленгликолем были зафиксированы значения d, равные 9.84-9.6 и 3.36Å, типичные для большинства природных глауконитов и селадонитов.

Таким образом, многие нонтрониты могут рассматриваться как потенциальные "протоглаукониты" или "протоселадониты". Способность железистых смектитов концентрировать в межслоях К является их очень важной и характерной особенностью. Этим отличаются многие железистые смектиты современных и древних красных глубоководных глин океанов, так же как и смектиты, образующиеся при гальмиролитическом разложении базальтов (см. табл. 12, обр. 26—34, 40—42). Г.Ю.Бутузова с соавторами [1983] и И.М.Варенцев с соавторами [1985] на примере изучения современных осадков рифтовых зон показали реальность процессов селадонитизации тетракремнийнонтронитов через серию смешанослойных фаз.

В заключение отметим, что синтетический тетракремниевый нонтронит как продукт непосредственной кристаллизации из горячих железокремниевых растворов в районе крупной интрузии гранитов Венесуэльской Гвианы описал У.Исфординг [Iosphording, 1975] (см. табл. 12, обр.32). Г.Мюллер и У.Форстнер [Müller, Forstner, 1976] считают, что данный образец и все нонтрониты, встреченные в современных рудоносных осадках Красного моря и оз.Малави, могут быть отнесены к разновидности "первичных нонтронитов".

К другому генетическому типу относится тетракремниевый нонтронит из никеленосных кор выветривания Урала (см. табл. 12, обр.31).

Но н т р о н и т ы. Эта обширная и разнообразная группа представлена широко во всех трех основных генетических типах. У.Вильдман и др. [Wildman et al., 1971], Е.Паке [Paque, 1970] и ряд других исследователей описали нонтрониты в почвах. Они дали обзор распространения нонтронита в почвах на андезитах, базальтах и других основных магматических породах в различных климатических обстановках семиаридного, гумидного и тропического климатов в Австралии, Новой

Зеландии, на островах Фиджи и Гавайских. Е.Паке описала нонтрониты в почвах, развитых на долеритах в Северной Африке (см. табл. 12, обр.35), К.Росс и С.Хендрикс [Ross, Hendricks, 1945] — в почвах на базальтах Шотландии (см. табл.12, обр.36). Показано, что нонтрониты почв образуются в различных ландшафтных обстановках при количестве выпадающих осадков от 320 до 3000 мм в год.

У. Вильдман и другие рассмотрели проблему образования железистых смектитов в почвах, развивающихся на ультрабазитах. Высокие содержания Mg в материнских образованиях, казалось, должны были бы предопределить появление не нонтронитов, а сапонитов или хотя бы смектитов с высоким содержанием Mg^{2+} в октаэдрах. Этими авторами была рассчитана свободная энергия растворения серпентинитов $Si_2Mg_2O_5OH_4$ при T 25°C. Диаграммы стабильности, выведенные из значений свободной энергии, показали, что серпентиниты нестабильны в интервале pH и концентраций Mg^{2+} и $Si(OH)_4$, характерных для большинства почв. Анализ диаграмм устойчивости для брусита, гиббсита и аморфного $Fe(OH)_3$ показывает, что Fe-Al-октаэдрические сетки оказываются устойчивыми, а бруситовые — неустойчивыми при соприкосновении серпентинитов с почвенными растворами (см. рис. 8). Таким образом, зародыши $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$, взаимодействуя с SiO_2 , определяют появление железистых смектитов вместо триоктаэдрических сапонитов.

Другая генетическая группа нонтронитов образуется при наземном и подводном выветривании основных магматических пород, а также при воздействии на них низкотемпературных гидротермальных растворов.

Тетраферринонтронитов этой разновидности описывались под названием гизенгеритов. Для тетраферринонтронитов характерны те же генетические типы и условия образования, что и для собственно нонтронитов. Спецификой является, по-видимому, обязательный избыток Fe при отсутствии Al. Именно последнее обстоятельство определяет то, что эти минералы часто присутствуют в зонах изменения железорудных или колчеданных месторождений (см. рис. 12, обр.44—45).

Дж.Расселл и Д.Кларк [Russell, Clark, 1978] предложили полезную формулу, связывающую параметр b(Å) тетраферринонтронитов и нонтронитов с содержанием Fe^{3+} в октаэдрах (параметр z) и тетраэдрах (параметр x) на половину содержания элементарной ячейки b=8,982+0,099z+0,075x.

С помощью этого выражения легко проверить обоснованность структурных формул минералов, рассчитанных на основе их химического анализа. Необходимость такой проверки обусловлена тем, что в ряде случаев в состав образцов входят рентгеноаморфные окислы железа, присутствие которых нелегко выявить.

ИНДИКАТОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ И МЕХАНИЗМ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Важная индикаторная характеристика диоктаэдрических смектитов связана с тем, что состав их октаэдрических катионов часто определяется составом породы или минерала-хозяина, по которым происходит формирование смектитов. Этот факт наглядно иллюстрируется тем, например, что в группе монтмориллонитов наиболее распространены обычные тетракремниевые монтмориллониты, отличающиеся исключительным постоянством состава в пределах различных месторождений бентонитов мира. Это легко объясняется тем, что Al-смектиты бентонитов образуются при видоизменении кислых вулканических пород при воздействии на них слабощелочных или нейтральных натриево-хлоридных вод, широко распространенных в областях кислого вулканизма многих районов мира. В табл. 14 приводится ряд примеров, также демонстрирующих такого рода "наследование".

Таблица 14

Зависимость состава диоктаздрических смектитов от минерала
или породы-хозяина [Коссовская, Дриц. 1988]

Измененные минералы и породы	Обра- зец	Минерал и порода-хозяин	Тип смектита
Минералы в	1	Плагноклаз в	$(Si_{3,83}Al_{0,17})(Al_{1,70}Fe_{0,04}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}Mg_{0,26})K_{0,04}Na_{0,05}Ca_{0,17}$
преобразованных		гнейсе	(a) (b) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b) (b) (b) (b) (b) (b) (b) (b) (b) (b
породах	2	Плагноклаз в базальте	$(Si_{3,48}Al_{0,52})(Al_{1,82}Fe_{0,07}^{2+}Mg_{0,11})Mg_{0,25}K_{0,08}Na_{0,04}Ca_{0,03}$
	3	Плагноклаз в базальте	$(Si_{3,30}Al_{0,70})(Al_{1,70}Fe_{0,10}^{2+}Mg_{0,20})Mg_{0,38}K_{0,05}Na_{0,04}Ca_{0,06}$
	4	Амфибол в гнейсе	$(Si_{3,45}Fe_{0,55}^{3+})(Fe_{1,82}^{3+}Fe_{0,18}^{2+})Na_{0,02}Ca_{0,23}$
Гидротермально измененная	5	Риолитовый туффит	$(Si_{3,90}Al_{0,10})(Al_{1,56}Fe_{0,26}^{3+}Mg_{0,14})K_{0,01}Na_{0,34}Ca_{0,01}$
порода	6	Дацит- андезитовые	$(Si_{3,91}Al_{0,09})(Al_{1,36}Fe_{0,40}^{3+}Mg_{0,27})K_{0,04}Na_{0,02}Ca_{0,12}$
		ту фы _	$(Si_{3,59}Al_{0,42})(Al_{1,33}Fe_{0,49}^{3+}Mg_{0,21})$
Тропические	7	Гранит	
почвы	8	Амфиболит	$(Si_{3,67}Al_{0,33})(Al_{1,07}Fe_{0,58}^{3+}Mg_{0,47})$
	9	Базальт	$(Si_{3,11}Al_{0,89})(Al_{0,95}Fe_{0,81}^{3+}Mg_{0,28})$

Примечание. Образцы: 1 — преобразованные докембрийские гнейсы, древняя кора выветривания; 2, 3 — преобразованные океанические базальты скв.417A; 4 — преобразованные докембрийские гнейсы; 5, 6 — гидротермально измененные дацит-андезитовые туфы Камчатки, Паужетское геотермальное поле; 7—9 — тропические почвы на магматических породах разного состава.

Естественно, что эта зависимость проявляется тем сильнее, чем длительнее и интенсивнее перерабатывается порода фильтрующимися растворами. При относительно слабой проницаемости породы влияние минерала-донора может выступать очень отчетливо. Например, в корах выветривания докембрийских гнейсов Ольхона смектиты, замещающие амфиболы, относятся к тетраферринонтрониту (табл.14, обр.4), тогда как замещающие плагиоклазы — к монтмориллониту (табл. 14, обр. 1). Эта контрастирующая обособленность замещения соседствующих в гнейсе плагиоклаза и амфибола смектитами столь разного состава несомненно является прямым следствием низкой проницаемости породы и слабой фильтрации поверхностных растворов, определивших развитие древней коры выветривания гнейсов с сохранившейся индивидуализацией преобразования ее отдельных минералов. С точки зрения наследования состава материнских "минералов-доноров" интересно присутствие высокозарядных Al-монтмориллонитов и даже бейделлитов, образующих псевдоморфозы по плагиоклазам в интенсивно преобразованных океанических базальтах скв. 417А (см. табл.13, обр.2, 5; табл.14, обр.2, 3) [Rusinov et al., 1980]. Образование этих смектитов связано в данном случае, по-видимому, с повышенными температурами и щелочными условиями минерализованных растворов.

Наследование в кристаллохимических характеристиках смектитов состава материнских пород наглядно иллюстрируется на примере изучения профилей выветривания в тропических почвах Африки (табл.14, обр.7—9). При этом чем интенсивнее глинизирована порода, тем в большей степени достигается гомо-

генность развивающегося по ней смектита. Об этом свидетельствует уже упоминавшееся однообразие состава бентонитов, развивающихся по гидротермально-переработанным прослоям кислой пирокластики. Такая же глубокая переработка пород до полной глинизации возникает при интенсивных гидротермальных преобразованиях туффитов на геотермальных полях Камчатки (см. табл. 12, обр. 5, 6).

В породах осадочного чехла и продуктах изменения пород магматического субстрата океанов Al-смектиты практически не встречаются. Как уже отмечалось, редким, но очень интересным исключением являются Al и Al—Fe-монтмориллониты, обнаруженные в скважинах Норвежского моря и Панамской котловины (см. табл.12, обр.10, 18, 19). Появление Al и Al—Fe-смектитов среди океанических пород может рассматриваться, по-видимому, как один из важных индикаторов проявлений трахит-андезит-дацитового вулканизма в присутствии "останцов"-блоков коры континентального типа.

Следующая закономерность в кристаллохимии диоктаэдрических смектитов. которая отчетливо выявляется на примере изучения как осадочных и гидротермальных глин, так и почв, состоит в том, что распределение и величина отрицательного заряда 2:1 слоев в структуре минералов зависит от рН среды и температуры их образования. Весьма показательно в этом отношении присутствие монтмориллонитов, содержащих в тетраэдрах исключительно катионы Si и имеющих близкий октаэдрический катионный состав, которые образовались в максимально кислых условиях, допускающих синтез 2:1 слоев минералов (как бы предшествующих синтезу каолинитов) в совершенно различных геологических обстановках. Таким примером могут служить монтмориллонитовые глины осадочной угленосной толщи Якутии и геотермального месторождения Камчатки, тесно ассоциирующиеся в обоих случаях с каолинитовыми глинами (см. табл.12. обр. 8. 4). Исходное вещество для формирования как монтмориллонитовых, так и каолинитовых глин было одно и то же в каждой геологической ситуации: в первом случае это были терригенные триоктаэдрические слюды, во втором дацит-андезитовый туф. Последовательное появление монтмориллонита и каолинита диктовалось только значениями рН и промывным режимом минералообразующей среды. Отсутствие замещения Si на Al на 2:1 слоях свидетельствует о существовании такой степени кислотности среды, при которой в силу амфотерных свойств катионы Al могли заселять лишь октаэдрические позиции структуры. Следовательно, эти монтмориллониты образовались в обстановках с максимально низкими рН, допускающими синтез 2:1 слоев минералов. Иначе говоря, низкозарядные монтмориллониты являются как бы крайним "кислым" членом Al-смектитов и их можно рассматривать как своеобразные предшественники каолинитов, формирование которых происходило в силу продолжавшегося возрастания кислотности среды. Парагенетическая сопряженность низкозарядного Al-монтмориллонита и каолинитов, возникшая в столь разных геологических обстановках, отражает конвергентность процессов глинообразования.

В группе Al—Fe- и Fe—Al-смектитов особенно явственно проявляется зависимость величин тетраздрического заряда от физико-химических условий на примере тропических почв разных ландшафтных зон. Степень замещения Si на Al в смектитах увеличивается по мере перехода от относительно интенсивно промываемых бурых эотрофных почв до слабо промываемых вертисолей и застойных солодизированных солончаков (см. рис. 11).

В группе нонтронитов, так же как среди Fe—Al-смектитов, распространены преимущественно минералы с высоким тетраэдрическим зарядом. Однако тетракремниевые нонтрониты встречены среди никеленосных кор выветривания и седиментационно-гидротермальных рудоносных осадков Красного моря. В последнем случае очень наглядно показано, что отсутствие замещения Si на Al в тетраэдрах, так же как и в других тетракремниевых смектитах, связано с относительно кислым характером минералообразующих растворов (рН 5,5). При 64

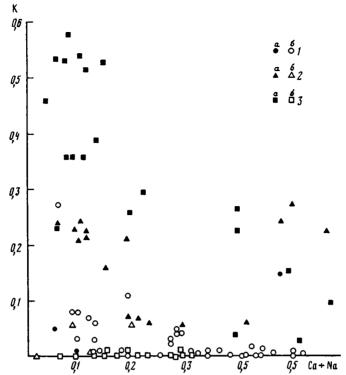


Рис.13. Состав обменных катионов в смектитах континентов (а) и океанов (б) 1, 2- смектиты: 1- Al и Al-Fe, 2- Fe-Al; 3- нонтрониты

относительном повышении рН (до 6,5) образуются обычные нонтрониты, для которых характерна локализация заряда в тетраздрах.

Специфическая подгруппа высокозарядных Al—Mg-монтмориллонитов, аномально высокий заряд которых связан с присутствием катионов Mg, в октаэдрах, по-видимому также связана с кислым составом минералообразующих растворов, отличающихся, однако, повышенными концентрациями Mg.

Еще одна важная индикаторная характеристика — уменьшение распространенности тетракремниевых монтмориллонитов и увеличение бейделлитов по мере нарастания степени железистости. Вхождение Al в тетраэдры железосодержащих смектитов уменьшает латеральное несоответствие размеров сочленяющихся в 2:1 слои тетраэдрических и октаэдрических сеток.

Характерной особенностью Fe—Al-смектитов в красных глубоководных глинах от современных до меловых в пределах абиссальных равнин океанов, отличающей их от сходных по составу континентальных смектитов тропических почв и кор выветривания, является необычайно высокое содержание межслоевого К (до 0,05 в.е.) при очень небольших значениях Са и Na, являющихся основными межслоевыми катионами смектитов континентов (рис. 13). Важно подчеркнуть, что в современных рудоносных осадках рифтовых зон морей и океанов удалось проследить процесс накопления К в продуктах преобразования тетракремниевых нонтронитов в селадонит-глауконитовые образования [Бутузова и др., 1983; Варенцов и др., 1985].

Анализ имеющегося материала позволяет говорить о существовании трех основных механизмов образования смектитов.

Первый и наиболее часто встречающийся механизм связан с замещениями 5. 3ак. 642 исходного вещества породы-хозяина и чаще всего распространен в породах кислого состава. Таким образом формируется большинство Al-смектитов-бентонитов, некоторые глины геотермальных полей, почв и др. В этом случае происходят относительно небольшие изменения первичного состава исходных пород и глубокая перестройка структурного мотива субстрата с кристаллизацией слоистой структуры.

Второй тип механизма, приводящий к появлению различных смектитов, связан с глубокими изменениями химического состава исходных минералов-хозяев при минимально возможной их структурной перестройке. Здесь необходимо рассмотреть несколько случаев: 1) стадийное преобразование биотитов, хлоритов, триоктаэдрических железистых сапонитов в диоктаэдрический смектит не сопровождается полным разрушением анионного каркаса 2:1 слоев и приводит в основном к переформированию катионного состава всех структурных элементов исходных минералов, аналогичный механизм возможен при твердофазовой трансформации монтмориллонитов в стивенситы: 2) при преобразовании пироксенов или амфиболов ленточно-цепочечные мотивы минералов сменяются слоистыми при сохранении постоянного объема и когерентности кристаллических решеток новообразованного и исходного минералов. При этом происхозначительных количеств MgO и SiO2 при дит вынос почти всего СаО. минимальной перестройке структуры пироксена или амфибола. Последнее связано с тем, что эти минералы содержат структурные фрагменты, которые являются "прообразами" структур 2:1 смектитов; 3) наиболее глубокие изменения как химического, так и структурного составов осуществляются в случае псевдоморфных изменений минералов с каркасными и островными структурами (полевые шпаты, оливин и т.п.).

В качестве примера можно привести процесс образования нонтронита за счет стадийного изменения триокраэдрических магнезиально-железистых смектитов при их выветривании. В частности, такой механизм образования нонтронитов описал Н.Кохияма и др. [Kohyama et al., 1973]. Такое же стадийное "ступенчатое" изменение минералов описал А.Ф.Коржинский [1970] в породах скарновой зоны Балканского рудника на Урале. Волластонит В скарне триоктаэдрическим магнезиальным смектитом-стивенситом, который в зоне выветривания, в свою очередь, замещается нонтронитом. Резкая разница в составе стивенсита и нонтронита позволяет считать, что последний образовался либо путем кристаллизации из раствора, либо путем метасоматических реакций (см. табл. 12, обр.39).

В корах выветривания и гидротермально-измененных породах очень распространено замещение нонтронитом фемических минералов с каркасными, ленточными и цепочечными структурами (оливин, пироксены, амфиболы). Кристаллохимический механизм такого замещения рассмотрел Р.Эгглтон на примере скарнового геденбергита, замещенного нонтронитом [Eggleton, 1975]. Автор показал, что геденбергит теряет при этом 95% Са, 75% Mg и 30% SiO2 и преобразуется в нонтронит путем минимальной перестройки отдельных ленточных 2:1 стержней пироксена в нонтронитовые 2:1 слои (рис. 14). Ориентировка 2:1 слоя нонтронита наследуется от пироксена так, что оптически весь замещенный кристалл пироксена кажется единым кристаллом нонтронита. Такого же типа замещение нонтронитом амфибола описал С.С.Чекин (см. табл. 12, обр.37). Процесс этот распространен очень широко и описан многими исследователями. В частности, такого типа замещения смектитами оливина, пироксенов и амфиболов характерны не только для наземных преобразований магматических пород, относящихся к офиолитовым комплексам, но и для океанического подводного выветривания.

Третий тип механизма связан с синтезом смектитов в процессе их непосредственной кристаллизации из растворов. Он может осуществляться как в

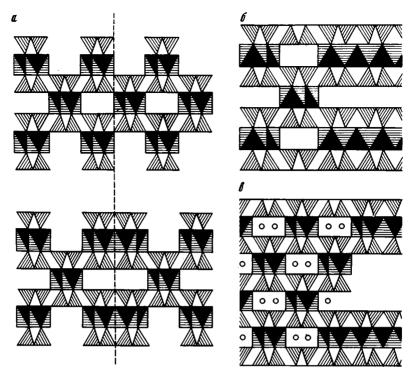


Рис. 14. Схемы, иллюстрирующие структурные преобразования пироксенов за счет дефекта Водсли (а) в тальк (б) и смектит (в) [Eggleton, 1975]

седиментационных бассейнах на обширных площадях, связанных с поступлением гидротермальных растворов, так и с локальным выделением минерала по прожилкам, трещинам или пустотам различных пород, везикулам, коагуляционным корочкам и т.п.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОВЕННОСТИ СМЕКТИТОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ

Электронно-микроскопические исследования показывают, что смектитовые частицы в зависимости от состава и генезиса характеризуются большим разнообразием морфологических особенностей. В частности, было установлено, что многие железистые смектиты океанов отличаются весьма своеобразными морфологическими особенностями слагающих их частиц, имеющих форму игольчатых или лентовидных кристаллов. Впервые они были обнаружены в разрезах зоценовых и меловых отложений скважин DSDP в Атлантическом океане [Коссовская и др., 1975], а позднее также в ряде скважин Тихого и Индийского океанов. При движении вниз по разрезу независимо от возраста отложений (современные осадки, миоцен, мел) наблюдалась обычно все же более интенсивная раскристаллизация и увеличение размеров линейных кристаллитов. При изучении процессов формирования силикатов в современных рудоносных отложениях Красного моря также было установлено, что на протяжении разреза мощностью всего в 4 м наблюдается раскристаллизация частиц железистого смектита от аморфных гелевидных сгустков в поверхностном слое осадков до хорошо окристаллизованных лентовидных кристаллитов на глубине 4 м. В других случаях процесс аналогичной раскристаллизации бывает "растянут" на

значительно большую мощность, порядка нескольких десятков метров (скв. 9, Атлантический океан).

Интересно, что селадонитовым и глауконитовым минералам также свойственны аналогичные морфологические особенности частиц [Цимбальникова и др., 1973]. По-видимому, образование кристаллов в форме лент и планок. вытянутых обычно вдоль оси а, вообще часто присуще диоктаэдрическим СЛОИСТЫМ СИЛИКАТАМ И В ЭТОМ ОТНОШЕНИИ ОНИ СХОДНЫ С ВОЛОКНИСТЫМИ СЕПИОЛИТпалыгорскитами, а также с амфиболовыми асбестами. Лентовидная форма микрокристаллов встречается также у бейделлитов, сапонитов, некоторых монтмориллонитов и упорядоченных смешанослойных минералов гидротермального генезиса. Это свидетельствует о том, что рассматриваемая форма частиц прежде всего связана с особенностями условий роста этих частиц.

Вместе с тем почти повсеместное образование железосодержащих глинистых минералов с 2:1 слоями в форме планкообразных частиц заставляет предполагать, что преимущественное развитие кристаллов вдоль оси a определяется не только стуктурой слоев и условиями роста, но и при прочих равных условиях зависит от их составов. В частности, высокое содержание достаточно крупных катионов Fe3+ в 2:1 слоях нонтронитов обусловливает значительное несоответствие размеров октаздрических и тетраздрических сеток. В результате при их сочленении в 2:1 слоях возникает напряженное состояние, которое легче "снимается" за счет краевых эффектов в случае кристаллов, имеющих форму **УЗКИХ ЛЕНТ.**

К сожалению, в настоящее время нет точных данных о реальной структуре 2:1 слоев нонтронитов, включающих координаты атомов, длины связей, характер структурных многогранников и т.д. Поэтому структурные характеристики нонтронитов приходится выводить на основе сравнения со структурами других минералов, в особенности селадонитов, с учетом общих кристаллохимических закономерностей строения слоистых силикатов [Дриц, 1971. 1975). Структура селадонитов описана Б.Б. Звягиным с соавторами [1979], а также С.И. Ципурским и В.В. Дрицем [1986]. Для нас существенно то, что в структуре этого минерала отсутствует дитригональный разворот тетраэдров. Это означает, что размеры октаздрический сетки состава (Fe₁³⁺Mg₁) настолько превышают размеры тетраэдрических сеток, что при их сочленении в 2:1 слои даже наличие межслоевых катионов К не может вызвать разворот тетраэдров. В результате эти катионы оказываются в шестиугольной призме вместо более предпочтительного октаэдрического окружения. Последнее могло быть реализовано при дитригональном развороте тетраздров, но это привело бы к уменьшению размеров октаздрической сетки.

В нонтронитах замена двухвалентного Mg на трехвалентное Fe³⁺ существенно увеличивает взаимное отталкивание октаздрических катионов. Поэтому, хотя радиус Fe³⁺ несколько меньше, чем у катионов Mg, электростатического отталкивания более высокозарядных катионов Fe³⁺ приводит к увеличению размеров октаэдрической сетки при изоморфном замещении Мg на Fe³⁺. Это подтверждается также значениями коэффициентов регрессионного уравнения связывающего параметр b с содержанием октаэдрических катионов [Дриц, 1971]. Если замещение Al на Mg в ячейке увеличивает параметр bна 0.062\AA , то аналогичный эффект для катиона Fe^{3+} равен 0.077\AA . По этой причине величина параметра b нонтронитов заметно превышает соответствующие параметры селадонитов и иногда глауконитов (табл. 15). В этих условиях естественно предположить, что в нонтронитах в неменьшей степени, чем в селадонитах, сетки октаэдров 2:1 слоев находятся в сжатом деформированном состоянии, обусловленном примыкающих сверху снизу меньшими размерами тетраэдрических сеток. Снятие этого напряжения осуществляется за счет морфологических особенностей нонтронитовых частиц.

Таблица 15

Зависимость параметров b от состава нонтронитов, селадонитов и глауконитов

Кати- он				Селадонит		Глауконит **						
	34102	34103	34106	710	1131	598	1092	3	1	4	117	77
Si	3,63	3,53	3,71	3,49	3,66	3,43	3,44	4,00	3,96	3,94	3,56	3,70
Al	0,37	0,47	0,29	_	0,33	0,57	0,56	_	0,04	0,06	0,44	0,30
Fe ³⁺	_	_	_	0,51	0,01	_	_	_	_	_	_	_
Al Fe ³⁺ Fe ²⁺	0,06	0,10	0,26		_	0,17	0,33	0,20	0,05	0,48	0,26	0,71
Fe ³⁺	1,85	1,87	1,59	1,87	1,92	1,94	1,60	1,13	0,90	0,63	1,22	0,76
Fe ²⁺	_	_	_	0,17	_	0,01	_	0,38	0,32	0,27	0,27	0,12
Mg	0,07	0,03	0,11	_	0,13	0,02	0,06	0,29	0,73	0,62	0,29	0,42
b (Å)	9,13	9,14	9,11	9,17	9,12	9,14	9,11	9,06	9.067	9,047	9,126	9,07

Образцы Г.Ю. Бутузовой и др. [1979]. Образцы Б.Б.Смоляр и В.А. Дрица [1988].

Сам по себе эффект снятия напряжений за счет ленточной формы кристаллов еще не объясняет одинаковую азимутальную ориентировку всех слоев. Надо принять во внимание, что скорости роста каждого отдельного 2:1 слоя не являются одинаковыми в разных кристаллографических направлениях, и в частности в направлениях $[\bar{1}0], [\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}1]$. Это , очевидно, связано с разным строением фронтальных поверхностей растущего кристалла вдоль каждого из этих направлений (рис. 15).

Если все слои в кристалле имеют одну и ту же ориентировку, то скорости их роста в каждом данном направлении одинаковы. Образование лентовидной формы частиц возможно при выполнении по крайней мере нескольких условий: наличия свободного пространства для их роста, значительных концентраций и высокой скорости диффузии основных строительных компонентов — молекул SiO₂, катионов Fe, Mg, Ca, Na, что обеспечивает непрерывное их поступление в зону растущего кристалла.

Из имеющихся экспериментальных данных по росту дисперсных слоистых и слоисто-ленточных силикатов следует, что для 2:1 слоев максимальная скорость реализуется вдоль направления, совпадающего С осью расположенного в плоскости симметрии 2:1 слоев. В этих условиях наиболее быстро растут такие микрокристаллы, у которых плоскости симметрии 2:1 слоев параллельны друг другу. Действительно, если на какой-нибудь слой произойдет наложение последующего в иной пространственной ориентировке, то это неизбежно приведет к резкому замедлению скорости роста всех слоев в направлении преимущественного роста исходного слоя. Например, при разворотах на ±120° направление максимальной скорости роста [10] одного слоя будет совпадать с направлением $[\bar{1}\bar{1}]$ или $[\bar{1}1]$ более медленной скорости другого слоя и наоборот. Естественно, что кристаллы с ориентационными дефектами упаковки не выдержат "конкуренции" с кристаллами, в которых все слои имеют одинаковую ориентировку и одинаковую скорость преимущественного роста. такие кристаллы являются смектитами по природе промежутков, то по пространственной ориентировке последовательных 2:1 слоев они потенциально содержат все необходимые для последующей трансформации в трехмерно-упорядоченную слюдистую фазу политипной модификации 1М. При этом внутренняя перестройка структуры сводится к введению в межслои крупных катионов К и такому обезвоживанию структуры.

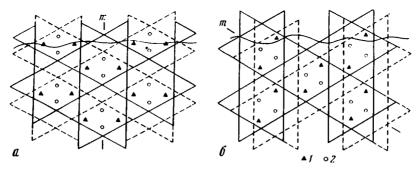


Рис. 15. Схематичные изображения 2:1 слоя в различных ориентировках

а — направление роста слоя совпадает с [10]; δ — направление раста слоя совпадает с [11]; m — плоскость симметрии слоя; волнистая линия — фронт роста

1 — октаэдрические катионы; 2 — группы (ОН)

при котором соседние тетраэдрические сетки смежных слоев налагаются по закону "петля над петлей".

Частицы с ориентационными дефектами упаковки должны иметь изометричный облик с диаметром, зависящим от конкретных условий роста микрокристаллов.

Ha основании высказанных соображений онжом предположить, обнаружение глинистых минералов, образованных 2:1 слоями, с лентовидной формой частиц в подавляющем большинстве случаев свидетельствует об отсутствии в их структуре ориентационных дефектов упаковок. Внедрение крупных одновалентных катионов типа К в структуру смектитов с подобной морфологией частиц должно привести к исчезновению латеральных дефектов упаковки трехмерно-упорядоченных возникновению структур. Справедливость высказанных соображений подтверждается тем, что в приведенных выше примерах (скважины DSDP в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах, а также в современных осадках рифтовых зон) повышение концентрации лентовидных частиц у океанических смектитов одновременно сопровождается в условиях вакуума увеличением степени трехмерной упорядоченности, связанной с одинаковой пространственной ориентировкой всех 2:1 слоев, слагающих каждый микромонокристалл смектита. Принципиально важно, что в процессе раскристаллизации и структурного упорядочивания смектитов происходит селективная адсорбция и накопление катионов К в структуре минерала. Эта особенность железистых смектитов океанов уже обсуждалась в литературе в аспекте ее исключительной генетической значимости для объяснения накопления К как в породах осадочного чехла, так и в продуктах переработки магматического субстрата океанов позиций явления С "континентализации" материала океанической коры [Коссовская, Шутов, 1976; Коссовская, 1976]. Очень любопытным оказалось то, что процесс раскристаллизации смектитов своиствен не только железистым развидностям, но и А1-Feсмектитам, изученным в разрезе миоценовых глин скв. 155 в Тихом океане (Панамская котловина). Показательно, что в случае Al—Fe-смектитов раскристаллизация их сопровождается как увеличением трехмерной упорядоченности, так и последовательной аккумуляцией К.

Условия свободного роста лентовидных кристаллитов обеспечиваются, с одной стороны, высокой пористостью и водонасыщенностью глубоководных океанических осадков и, с другой — постоянной подачей "строительного материала", необходимого для синтеза смектитов, как это, например, имеет место в случае гидротермального синтеза рудоносных осадков Красного моря.

Существенное значение имеет также, по-видимому, влияние теплового потока, обеспечивающего в условиях высокой проницаемости осадка большую скорость роста кристаллитов.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ ОСАДОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Среди триоктаэдрических смектитов наиболее широко распространены магнезиальные и магнезиально-железистые разновидности. Существуют, однако, и высокожелезистые триоктаздрические смектиты. Некоторые из них очень нестойки и при соприкосновении с воздухом переходят в нонтрониты и сбрасывают при этом часть Fe и Mg в виде гидроокислов. Такие минеральные разновидности известны пока в виде единичных находок — в рудах формации Ойя (Япония) [Kohyama et al., 1973], в осадках Красного моря [Badeau et al., 1985] и, наконец, недавно они открыты среди табачных руд Керченского железорудного месторождения [Ципурский, Голубовская, 1989]. Не исключено, что триоктаэдрические высокожелезистые смектиты распространены в природе гораздо ЭТО представляется в настоящее время. По этой причине целесообразны специальные исследования смектитов. образующихся бескислородных средах.

В целом следует отметить, что сфера распространения триоктаэдрических смектитов существенно ограничена по сравнению с их алюминиевыми и железисто-алюминиевыми аналогами, очень широко распространенными среди пород сиалического типа. Для их образования требуются относительно закрытые системы, обеспечивающие высокую минерализацию растворов, в частности катионов Mg и Fe^{2r} , специфические значения pH и Eh и r. r.

Сейчас можно назвать несколько типов литолого-геологических обстановок, к которым приурочены разные модификации триоктаздрических смектитов. Масштаб их распространения в разных условиях существенно отличен. Для одних обстановок четкие рамки геологических условий, кристаллохимические особенности и широкое распространение делают смектиты индикаторными и иногда породообразующими минералами.

К этим главным типам обстановок, являющихся своего рода "экологическими нишами" рождения и существования триоктаэдрических смектитов, прежде всего можно отнести следующие: 1) эвапоритовые комплексы, сформировавшиеся в бассейнах разного гидрохимического типа — доломит-сульфат-хлоридного и высокоминерализованного содового. Каждому из эвапоритовых комплексов свойственны особенности кристаллохимической СВОИ характеристики смектитов: 2) верхние горизонты мошных резрезов вулканогенно-кластогенных пород преимущественно фемического ряда. Смектиты этого типа известны в вулканогенно-кластогенных сериях областей, мощных переходных континентов к океанам; 3) преобразованные базальтоиды океанического субстрата — слоя 2А. Сапониты преимущественно магнезиального, реже Му-Feсостава распространены повсеместно в верхнем слое океанических базальтов, где он вскрыт скважинами DSDP до глубины ~1000 м.

Для других типов триоктаэдрических смектитов накоплено пока еще мало материала, нет однозначных сведений об условиях их генезиса. Тем не менее мы остановимся ниже на их характеристике, используя имеющиеся в настоящее время геологические и кристаллохимические данные.

Среди смектитов эвапоритовых комплексов можно выделить две группы. Первая связана с комплексами, формировавшимися в условиях доломит-сульфат-галитового литогенеза, вплоть до калийно-магниевых солей и появления бишофита. Вторая группа относится к галогенезу содовых бассейнов. Нарастающий ряд эвапоритизации выражается здесь последовательностью кальцит—доломит—трона—сода.

Среди толщ хемогенных осадков и пород обоих гидрохимических типов постоянно присутствуют в том или ином количестве тонкозернистые кластогенные компоненты, которые нередко образуют маломощные, но локализованные прослои различного состава мергелей или глин-галопелитов. Нередко эти прослои бывают сильно насыщены органическим веществом. Это свойственно породам, как хлоридно-сульфатных комплексов, от галитов до сильвинитов, карналлитов, так и содовым формациям, где, например, в известной формации Грин-Ривер широко распространено тонкое чередование мергелей, нефтяных сланцев с прослоями троны и соды.

СОСТАВ СМЕКТИТОВ В ЭТИХ ДВУХ ТИПАХ ЭВАПОРИТОВЫХ ФОРМАЦИЙ, КАК И СОСТАВ сопровождающих их минеральных ассоциаций, не одинаков. Доломит-сульфатгалитовым бассейнам свойственны своеобразные Mg—Al-сапониты, у которых при дефиците октаэдрических катионов (по сравнению с нормальными сапонитами) из-за присутствия заметного количества катионов Al в октаздрах отрицательный слоевой заряд локализован в тетраэдрических сетках 2:1 слоев. Смектиты содовых озер представлены стивенситами, т.е. магнезиальными разновидностями, у которых отсутствуют замещения на трехвалентные катионы в тетраэдрах, а отрицательный слоевой заряд образуется из-за вакансий в тетраэдрический сетке. Общим для смектитов эвапоритовых формаций является характер их генезиса: их образование происходит в диагенезе или на завершающих этапах седиментогенеза в поверхностной части илов засоленного волоема при взаимодействии высокоминерализованных природных и иловых растворов с дисперсным силикатным материалом. Состав силикатного материала разнообразным. Определяющим фактором является гидрохимический состав рассола. Возможны несколько повышенные температуры воды.

Бассейны, где происходит формирование названных глинистых минералов, обычно мелководны и расположены в жарком пустынном климате. В некоторых случаях существование озера поддерживается не только флювиальным существованием В озере подводных высокоминерализованных растворов. Это прямым образом относится к формации Грин-Ривер, а также современным и плейстоцен-плиоценовым содовым озерам в пустынях западных штатов США и регионов восточного рифта Африки. В этом аспекте триоктаэдрические магнезиальные смектиты могут рассматриваться как антиподы диоктаэдрических смектитов. Первичный состав материала не играет существенной роли в формировании магнезиальных минералов. В обоих типах эвапоритовых комплексов определяющим фактором является среда минералообразования, включающая анионно-катионный состав растворов, степень их минерализации, значения рН и Еh.

Несмотря на существование общих особенностей генезиса смектитов в разных гидрохимических типах бассейнов, их распространенность в каждом их них существенно различна.

Весьма неожиданно, что среди высокомагнезиальных слоистых силикатов триоктаэдрические смектиты встречаются в породах сульфатно-хлоридных бассейнов исключительно редко. В частности, в пермских соленосных комплексах Приуралья и Прикаспийской впадины триоктаэдрический смектит

Таблица 16 Химический состав триоктаздрических смектитов эвапоритовых отложений, \$\mathbf{X}\$

		•		•		
Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	45,43	60,35	53,4	63,15	62,64	62,71
TiO ₂	0,55	0,08	_	0,05	0,08	0,08
Al ₂ O ₃	10,65	0,80	7,5	1,44	3,76	2,83
Fe ₂ O ₃	3,24	0,50	_	0,69	1,76	1,21
FeO	0,61	0,02	5,0	0,69	_	_
MgO	15,75	22,74	15,5	29,23	28,92	27,47
CaO	3,45	0,98	0,17	0,01	0,05	0,05
Na ₂ O	0,45	1,12	. 2,55	3,86	0,85	4,05
K ₂ O	1,20	0,18	1,38	1,18	1,68	1,00
H ₂ O+	4,22))	}	_	_	_
H ₂ O	9,06 }	12,5	į	_		-
co_2	4,81	- (13,2 ∫	_	_	_
P_2O_5	0,14	_)	J	_	_	_
F	-	_	0,85	1,79	1,34	2,64
Zn	_		0,9	_	_	_
Li ₂ O	_	_	0,14	0,38	0,27	0,60
Cu	_	-	0,2	_	_	_
Σ	99 ,57	99,27	100,79	102,47	101,35	102,64
Si	3,65	4,00	3,82	3,96	3,85	3,92
Al ^{IV}	0,35	_	0,18	0,04	0,15	0,08
AlVI	0,75	0,07	0,45	0,07	0,12	0,13
Fe ³⁺	_	0,03	0,29	0,03	0,08	0,06
Mg	2,00	2,67	1,77	2,72	2,65	2,61
Ca	_	0,08	0,01	_	_	-
Na	0,10	0,14	0,37	_	_	0,15
K	_	0,02	_	_	_	_
Li	_	_	_	0,09	0,07	0,15
	0,10 — —		0,37 — —	 0,09	 0,07	-

Примечание. Образцы: I — триоктаздрический смектит из мергелей пермского звапоритового комплекса Оренбургского Приуралья. Приблизительная кристаллохимическая формула смектита с корректировкой и вычетом Fе-иллита и карбоната; 2 — содовые озера США, триоктаздрический смектит из оолитовых прослоев в формации Грин-Ривер; 3 — триоктаздрический смектит из сланцев формации Грин-Ривер; 4 — плиоцен-плейстоценовые осадки озер или подводных источников путыни Амаргоза, (штат Невада), представляющие смешанослойные образования стивенсит-керолита, содержащие 70—80% разбухающих слоев.

был встречен только дважды: в доломитовом мергеле (табл. 16, обр. 1) и в виде примеси в пепловом прослое в галитах Индерского месторождения. Во втором случае в составе сопровождающих минералов были встречены гидратированные тальки и аутигенный полевой шпат [Соколова, 1982].

Никакой зависимости от стратиграфического положения в разрезе сапониты не обнаруживали. Примечательной особенностью оренбурского сапонита оказалась приуроченность к наименее "эвапоритовой" породе разреза — доломитовому мергелю.

Ассоциациями триоктаэдрических слоистых силикатов в доломит-сульфат-галитовых формациях занимались многие исследователи. Широкое распространение этих минералов в пермских эвапоритовых комплексах Оренбургского Приуралья и Прикаспийской впадины (месторождение Индер) описали А.Г. Коссовская и др. [1975], А.Г. Коссовская и В.Д. Шутов [1971] и

особенно детально — Т.Н. Соколова [1982]. Ассоциация высокомагнезильных слоистых силикатов установлена в триасовых солеродных бассейнах Северной Африки и Франции, в цехштейновых отложениях Западной Германии, в пермских отложениях Донбасса [Шутов, 1975] и других регионах.

Интересно, что основным компонентом как галопелитов, так и нерастворимого осадка хемогенных пород оказались корренситы, корренситоподобные минералы и Мg-хлориты. Ни одного упоминания о триоктаздрических смектитах нет ни в одной из работ, кроме двух уже упомянутых выше.

Наряду со смешанослойными минералами семейства корренситов и дефектными Мд-хлоритами во многих из названных отложений присутствуют серпентиновые минералы, гидратированные тальки (керолиты). Установлены характерные парагенетические ассоциации, в которых выразительными "парными" минералами в доломитово-сульфат-галитовых комплексах являлись Fe-иллиты, а вулканогенных галопелитах — своеобразные слюдистые минералы лейкофиллиты, связанные с тем же составом солей [Соколова, 1982].

Ж. Лука [Lucas, 1962] отмечает увеличение "хлоритового компонента" в корренситах вплоть до мономинерального хлорита при приближении к соленосным отложениям. Такие закономерности отмечают Т.Н. Соколова [1982] для пермских отложений, В.Д. Шутов [1975] для перми Донецкого прогиба.

Возникает естественный вопрос о причинах того, почему так редко в исследованных породах встречался триоктаэдрический сапонит, казалось бы, естественный предшественник корренситоподобных минералов. Однозначный ответ на этот вопрос в настоящее время дать трудно. По-видимому, в замкнутых бассейнах в обстановках высокомагнезиальных умеренно щелочных растворов корренситы являются более стабильными, чем сапониты. К обсуждению этого вопроса мы еще вернемся при рассмотрении генезиса корренситов. Здесь же редкость триоктаэдрических смектитов что заставляет осторожностью относиться к применению к данным **УСЛОВИЯМ СХЕМЫ** Д.Сегонзака [Segonzac, 1969], согласно которой корренситы формируются по матрице исходного триоктаздрического смектита.

Сравнительно недавно установлено, что магнезиальные смектиты широко распространены в высокоминерализованных озерах содового типа разного возраста (от палеогеновых до современных высокоминерализованных). Своеобразная аутигенная минерализация, широко известная в плейстоценовых озерах западных штатов США (Невада, Аризона, Юта, Колорадо и др.), привлекла внимание многих исследователей месторождений цеолитолитов, приуроченных к этим бассейнам [Dyni, 1976; Eberl et al., 1982; Jones, Weir, 1983; Tottenhorst, Moor, 1978]. В Восточной Африке подобные месторождения цеолитолитов описаны в плейстоценовых и современных осадках содовых озер Натрон, Олдувия Горш, Магади, приуроченных к Восточно-Африканской зоне разломов. В древних отложениях единственным примером формирования в высокоминерализованном бассейне разнообразных цеолитов щелочного типа вместе с троной и содой является эоценовая формация Грин-Ривер западных штатов США. Характерные особенности всех упомянутых месторождений цеолитов хорошо известны и состоят в следующем: 1) их формирование связано с преобразованием кислой. шелочной, редко основной пирокластики: 2) в строении месторождений и плейстоцен-плиоценовых озер четко прослеживается латеральная зональность. Около берегов, в наименее осолоненных участках, присутствует свежая пирокластика. Далее, при движении к центральной части озера, наблюдается нарастание минерализации и повышение рН до 9,6-10. нарастанием минерализации состава воды происходит Параллельно последовательная смена состава цеолитолитов: кислое стекло— филлипсит клиноптилолит-эрионит-шабазит и далее, в центральных частях озера, 74

анальцим и нередко аутигенные калиевые полевые шпаты. Глинистые минералы, сопровождающие цеолитолиты, до середины 70-х годов были не изучены. Лишь для африканских цеолитолитов отмечалось присутствие неразбухающего 10Å минерала, видимо, иллита?, и монтмориллонита без упоминания его типа [Singer, Stoffers, 1981]. Можно было предполагать, что глинистые минералы должны быть представлены Al-бейделлитами. Этот минерал, как известно, исключительно редко встречается в составе пород, но для высокощелочных условий описываемых озер можно было допустить его синтез [Дриц. Коссовская, 1980]. Высокие рН должны были благоприятствовать вхождению А1 в тетраэдры, а исходный материал (кислая пирокластика) — обеспечить принадлежность смектитовых минералов к А1-бейделлитам. Однако это предположение не оправдалось. Высокие значения рН обусловили массовый синтез каркасных силикатов, в частности разнообразных цеолитов (в том числе таких редких в осадочных и вулканогенно-осадочных породах, как эрионит и шабазит) и аутигенных калиевых полевых шпатов. При этом в ходе процесса минерализации для синтеза слоистых силикатов практически не осталось Al. зато Mg. оставшийся в растворах "свободным", активно вступал во взаимодействие с SiO₂. вследствие чего и формировались глинистые минералы. представленные высокомагнезиальными смектитами. относящимися главным стивенситам.

Одним из первых авторов, описавших высокомагнезиальные смектиты в породах эоценовой формации Грин-Ривер (штат Юта), был Дж. Дини [Dyni, 1976]. Он изучил фракции <2 мкм в 17 образцах карбонатных аргиллитов и нефтеносных сланцев, основным компонентом которых оказался триоктаздрический смектит типа стивенсита или гекторита. Около 20% составляла примесь иллита и кварца. В табл. 16 приводится анализ и структурная формула стивенсита, изученного Дж. Дини, которую затем скорректировали Д. Эберл с соавторами [Eberl et al., 1982] с учетом присутствия селадонита.

Своеобразный тип выделения стивенситов был описан в той же формации Грин-Ривер Р. Таттенхорстом и Ж. Муром [Tottenhorst, Moor, 1978]. Среди озерных карбонатных глин и водорослевых известняков были встречены многочисленные буроватых оолитовых пород толшиной 5-25 прослои CM Оолиты сцементированы кальцитом, размер оолитов 1-5 мм, соотношение их с кальцитовым цементом непостоянно. Оолиты легко расслаиваются на отдельные скорлупки, интенсивность их окраски от светло- до темно-коричневой. Некоторые оолиты окружены тонкими кварцевыми каемочками, иногда они замещены кварцем или карбонатом. В табл. 16 приведен химический состав выделенных скорлупок оолитов. Авторы предполагают некоторую "загрязненность" пробы кварцем и, возможно, органическим материалом. Структурная формула, рассчитанная с вычетом из химического анализа образца свободного SiO₂, приведена в табл. 16 (обр. 2). Авторы отмечают, что в стивенсите присутствует около 20% неразбухающих слоев, Фомирование стивенсита происходило в озерах с повышенными значениями рН.

Как известно, формация Грин-Ривер, отличающаяся многообразием и сложностью фациально-генетических и литологических типов осадков, относится к отложениям целой системы содовых озер с минерализацией, латерально нарастающей по мере продвижения от периферийных окраин озера к центральной части. Это четко прослеживается на примере уникальных месторождений промышленных цеолитолитов формации Грин-Ривер, формирующихся главным образом по туфогенным прослоям.

Наблюдается отмеченная выше смена ассоциаций минералов от неизмененных риолитовых туфов по периферии озерных водоемов к филлипситам, клиноптилолитам и эрионитам по мере перемещения к центральной части озера, в которой наблюдаются анальцимитолиты, аутигенные калиевые полевые шпаты.

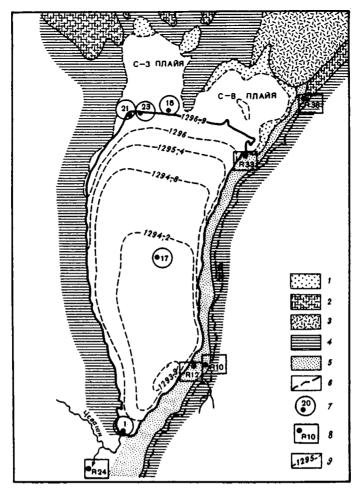


Рис.16. Карта оз. Альберт (штат Орегон, США) с расположением образцов донных осадков и пород, окружающих озеро [Jones, Weir, 1983]

1—5 — породы: 1 — аллювий, 2 — стекловатые туфы, 3 — комплекс стратифицированных вулканических пород, 4 — базальты, 5 — пересланвающиеся андезитобазальтовые туфы; 6 — уровень дна озера; 7 — образцы донных осадков: обр.1 — темно-серая глина, 0,43 м ниже поверхности воды; обр.15 — бурые алеврито-песчанистые осадки; обр.21 — светло-серые слоистые осадки на глубинах от поверхности плайя 0,25; 0,8; 1,05 м; обр.23 — темно-серая глина на глубине 2,15 м от поверхности (см. табл.17); 8 — образцы пород из прибрежной зоны озера: обр. № 28 — серые массивные, частично девитрифицированные туфы; обр. № 33 — стекловатый туф; обр. № 4 — измененное светлое стекло; обр.№ 12 — красная почва на пирокластическом андезитовом потоке; обр. № 10 — девитрифицированный туф трахиандезита; 9 — глубина озера, м

Изменения режима озера фиксируются и в разрезах с многократными сменами осадков от относительно низкоминерализованных флювиальных до высокоминерализованных содовых водоемов.

Формирование стивенситов, ассоциирующих как с оолитами, так и с кальцитдоломитовыми аргиллитами и нефтяными сланцами формации Грин-Ривер, осуществлялось, видимо, в диапазоне растворов с рН 8—10, при которых происходит глубокая переработка алюмосиликатного туфового материала и массовый синтез цеолитов.

Смешанослойные минералы стивенсит-керолит, обнаруженные в осадках

Таблица 17

Химический состав и кристаллохимические формулы глинистых минералов аллювиальных осадков питающих и донных осадков оз. Альберт (фракция < 0.001 мм, по [Jones, Weir, 1983])

Компо- нент	1 (R24)*	2 (R33)	3 (R10)	4 (R12)	5 (23)	6 (21b)	7 (1c)	8 (17)	9 (15)	10 (21c)
SiO ₂	65,7	62,4	62,1	55,3	58,1	58,4	61,6	63,2	64,0	62,9
Al ₂ O ₃	19,5	17,9	16,7	15,0	17,2	11,9	11,2	7,2	6,2	6,6
Fe ₂ O ₃	6,4	9,1	10,1	15,6	13,8	11,9	8,5	5,7	5,4	6,3
MgO	4,1	5,0	5,5	8,5	4,5	9,7	13,3	17,9	18,6	20,0
Na ₂ O	4,1	4,0	4,4	3,4	3,7	2,9	3,3	3,7	3,6	2,2
K ₂ O	0,1	0,7	0,5	1,4	2,7	4,2	1,6	1,8	1,3	1,4
Σ	78,3	79,0	79,2	76,2	84,1	86,7	77,6	81,8	77,6	78,0
Si	3,94	3,85	3,85	3,55	3,67	3,75	3,84	3,93	3,96	3,90
Al ^{IV}	0,06	0,15	0,15	0,45	0,33	0,25	0,16	0,07	0,04	0,10
Σ	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Al^{VI}	1,32	1,15	1,07	0,68	0,95	0,65	0,66	0,45	0,44	0,39
Fe ³⁺	0,29	0,42	0,47	0,75	0,66	0,57	0,40	0,27	0,25	0,30
Mg	0,37	0,46	0,48	0,81	0,43	0,93	1,23	1,66	1,72	1,85
Σ	1,98	2,03	2,02	2,24	2,04	2,15	2,29	2,38	2,41	2,54
Na	0,48	0,48	0,42	0,42	0,45	0,36	0,39	0,45	0,44	0,27
K	0,01	0,06	0,11	0,11	0,22	0,74	0,12	0,14	0,10	0,11

^{*}В скобках указана нумерация образцов (см. рис. 16) (использованная фракция < 0,001 насыщена Na).

плиоценовых и плейстоценовых озер и водоемов, расположенных в пустыне Амаргоза (штат Южная Невада, США), подробно описаны Д. Эберлом с соавторами [Eberl et al., 1982]. Они обнаружили существование непрерывного ряда от керолита до стивенсита через серию неупорядоченных смешанослойных структур и полагают, что появление того или иного члена определяется составом и (или) температурой минералообразующих растворов. В качестве примесей авторы допускают присутствие сепиолита и 7 Å минерала серпентинового типа. Обращает внимание повышенное содержание в составе фракций < 0,001 мм, выделенных из осадков, Li и F (табл. 16, обр. 3—6). Кристаллохимические формулы, отражающие усредненный состав 2:1 слоев некоторых из исследованных смешанослойных минералов, приведены в табл. 16 (из них обр. 4 практически не содержит примесей).

Таким образом, высокомагнезиальные триоктаздрические смектиты типа стивенсита, так же как и смешанослойные стивенсит-керолиты, могут рассматриваться как типичные индикаторные минералы высокоминерализованных водоемов содового типа различного возраста и происхождения. В то же время необходимы дальнейшие исследования, направленные на выяснение механизма образования структуры этих минералов и уточнение других вопросов, связанных с их генезисом. В этом отношении перспективно проведение работ, в которых прослеживаются изменения в составе глинистого вещества, поступающего в осолоняющийся водоем, с целью выявления механизма и динамики структурных преобразовании глинистых минералов по мере увеличения солености растворов. В качестве примера можно привести исследования состава глинистого цемента и ассоциирующих глин в граувакковых комплексах пермских отложений, близких по составу кластогенного материала к гумидной угленосной формации Север-

Примечание. 1—5 — фракция <1 мкм выветрелых пород, окаймляющих берег оз. Альберт; 6—10 — фракция <1 мкм илов оз. Альберт, взятых на глубинах от 0,2—2,15 м (см. подпись к рис. 16).

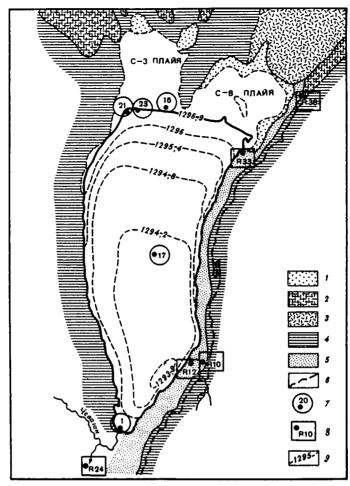


Рис.16. Карта оз. Альберт (штат Орегон, США) с расположением образцов донных осадков и пород, окружающих озеро [Jones, Weir, 1983]

1—5 — породы: 1 — аллювий, 2 — стекловатые туфы, 3 — комплекс стратифицированных вулканических пород, 4 — базальты, 5 — переслаивающиеся андезитобазальтовые туфы; 6 — уровень дна озера; 7 — образцы донных осадков: обр.1 — темно-серая глина, 0,43 м ниже поверхности воды; обр.15 — бурые алеврито-песчанистые осадки; обр.21 — светло-серые слоистые осадки на глубинах от поверхности плайя 0,25; 0,8; 1,05 м; обр.23 — темно-серая глина на глубине 2,15 м от поверхности (см. табл.17); 8 — образцы пород из прибрежной зоны озера: обр. № серые массивные, частично девитрифицированные туфы; обр. № 33 — стекловатый туф; обр. № 4 — измененное светлое стекло; обр. № 12 — красная почва на пирокластическом андезитовом потоке; обр. № 10 — девитрифицированный туф трахиандезита; 9 — глубина озера, м

Изменения режима озера фиксируются и в разрезах с многократными сменами осадков от относительно низкоминерализованных флювиальных до высокоминерализованных содовых водоемов.

Формирование стивенситов, ассоциирующих как с оолитами, так и с кальцитдоломитовыми аргиллитами и нефтяными сланцами формации Грин-Ривер, осуществлялось, видимо, в диапазоне растворов с рН 8—10, при которых происходит глубокая переработка алюмосиликатного туфового материала и массовый синтез цеолитов.

Смешанослойные минералы стивенсит-керолит, обнаруженные в осадках

Таблица 17

Химический состав и кристаллохимические формулы глинистых минералов аллювиальных осадков питающих и донных осадков оз. Альберт (фракция < 0,001 мм, по [Jones, Weir, 1983])

Компо- нент	1 (R24)*	2 (R33)	3 (R10)	4 (R12)	5 (23)	6 (21b)	7 (lc)	8 (17)	9 (15)	10 (21c)
SiO ₂	65,7	62,4	62,1	55,3	58,1	58,4	61,6	63,2	64,0	62,9
Al ₂ O ₃	19,5	17,9	16,7	15,0	17,2	11,9	11,2	7,2	6,2	6,6
Fe ₂ O ₃	6,4	9,1	10,1	15,6	13,8	11,9	8,5	5,7	5,4	6,3
MgO	4,1	5,0	5,5	8,5	4,5	9,7	13,3	17,9	18,6	20,0
Na ₂ O	4,1	4,0	4,4	3,4	3,7	2,9	3,3	3,7	3,6	2,2
K ₂ O	0,1	0,7	0,5	1,4	2,7	4,2	1,6	1,8	1,3	1,4
Σ	78,3	79,0	79,2	76,2	84,1	86,7	77,6	81,8	77,6	78,0
Si	3,94	3,85	3,85	3,55	3,67	3,75	3,84	3,93	3,96	3,90
Al ^{IV}	0,06	0,15	0,15	0,45	0,33	0,25	0,16	0,07	0,04	0,10
Σ	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Al^{VI}	1,32	1,15	1,07	0,68	0,95	0,65	0,66	0,45	0,44	0,39
Fe ³⁺	0,29	0,42	0,47	0,75	0,66	0,57	0,40	0,27	0,25	0,30
Mg	0,37	0,46	0,48	0,81	0,43	0,93	1,23	1,66	1,72	1,85
Σ	1,98	2,03	2,02	2,24	2,04	2,15	2,29	2,38	2,41	2,54
Na	0,48	0,48	0,42	0,42	0,45	0,36	0,39	0,45	0,44	0,27
K	0,01	0,06	0,11	0,11	0,22	0,74	0,12	0,14	0,10	0,11

^{*}В скобках указана нумерация образцов (см. рис. 16) (использованная фракция < 0,001 насыщена Na).

плиоценовых и плейстоценовых озер и водоемов, расположенных в пустыне Амаргоза (штат Южная Невада, США), подробно описаны Д. Эберлом с соавторами [Eberl et al., 1982]. Они обнаружили существование непрерывного ряда от керолита до стивенсита через серию неупорядоченных смешанослойных структур и полагают, что появление того или иного члена определяется составом и (или) температурой минералообразующих растворов. В качестве примесей авторы допускают присутствие сепиолита и 7 Å минерала серпентинового типа. Обращает внимание повышенное содержание в составе фракций < 0,001 мм, выделенных из осадков, Li и F (табл. 16, обр. 3—6). Кристаллохимические формулы, отражающие усредненный состав 2:1 слоев некоторых из исследованных смешанослойных минералов, приведены в табл. 16 (из них обр. 4 практически не содержит примесей).

Таким образом, высокомагнезиальные триоктаэдрические смектиты типа стивенсита, так же как и смешанослойные стивенсит-керолиты, могут рассматриваться как типичные индикаторные минералы высокоминерализованных водоемов содового типа различного возраста и происхождения. В то же время необходимы дальнейшие исследования, направленные на выяснение механизма образования структуры этих минералов и уточнение других вопросов, связанных с их генезисом. В этом отношении перспективно проведение работ, в которых прослеживаются изменения в составе глинистого вещества, поступающего в осолоняющийся водоем, с целью выявления механизма и динамики структурных преобразований глинистых минералов по мере увеличения солености растворов. В качестве примера можно привести исследования состава глинистого цемента и ассоциирующих глин в граувакковых комплексах пермских отложений, близких по составу кластогенного материала к гумидной угленосной формации Север-

Примечание. 1—5 — фракция <1 мкм выветрелых пород, окаймляющих берег оз. Альберт; 6-10 — фракция <1 мкм илов оз. Альберт, взятых на глубинах от 0,2—2,15 м (см. подпись к рис. 16).

ного Приуралья и одновозрастной звапоритовой формации Оренбурского Приуралья [Коссовская др., 1971, 1975].

Однако гораздо более выразительные материалы можно получить на примере современных осадков. В этом отношении примечательна работа Б. Джонсона и А. Вейра [Jones, Weir, 1983], которые изучали глинистые минералы как в составе аллювиальных пирокластических осадков, окаймляющих современное оз. Альберт (штат Орегона, США), так и в осадках самого озера, начиная от поверхностного слоя до глубины 2 м 15 см. Терригенный материал приносился в озеро впадающими в него небольшими реками. Схема озера с местоположением изученных образцов показана на рис. 16. В табл. 17 приведены химические анализы состава осадков, обрамляющих озеро, в которых основным глинистым минералом является диоктаэдрический монтмориллонит (табл. 17, обр. 1-5). В этой же таблице содержатся анализы осадков самого озера (табл. 17. обр. 8—12), в которых нарастает содержание Мg и появляются новообразованные триоктаэдрические фазы типа стивенсита и новообразованного иллита. Можно предположить, что формирование стивенсита происходит по матрице диоктаздрического монтмориллонита, в структуре которого октаэдрические катионы Al последовательно замещаются на Мg без разрушения анионного каркаса 2:1 слоев. Эта модель с наибольшей выразительностью иллюстрирует, насколько информативные данные могут быть получены на примере удачно выбранной модели современных геологических обстановок.

ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИЕ СМЕКТИТЫ ВУЛКАНОКЛАСТОГЕННЫХ ПОРОД

Этот тип смектитов в виде самостоятельной фазы встречается в верхних горизонтах мощных разрезов кластогенных или вулканокластогенных пород. Триоктаэдрические смектиты в этих разрезах распределены значительно реже, чем корренситы и корренситоподобные минералы, дефектные магниевые хлориты или собственно хлориты. Наиболее выразительной моделью смектитов данного типа, возникающих при постседиментационных преобразованиях нестой-кого реакционноспособного материала, богатого фемическими компонентами, могут служить олигоцен-миоценовые флишоидные формации, детально изученные на Ильпенском полуострове (Камчатка) П.В. Маркевичем [1985]. Глинистые минералы были изучены О.В. Чудаевым [1978].

Разрез мощностью около 4800 м представлен ритмично чередующимися песчаниками, алевролитами и глинами. Песчано-алевритовые породы — типичные вулканомиктовые граукакки андезитового состава. Среди кластогенных компонентов присутствуют обломки вулканического стекла и стекловатого базиса, обломки средних и основных плагиоклазов и фемических минералов с преобладанием моноклинных пироксенов. Уровни постседиментационных изменений фиксируются в изменении кластогенных компонентов, особенно стекол. глинистых минералов и углей. В верхней части разреза присутствуют длиннопламенные угли, сменяющиеся первично-жирными, в нижних горизонтах — коксовыми. Зона начального эпигенеза выделяется в пределех верхних 400—500 м разреза. В этой зоне встречается триоктаэдрический смектит. Как в составе цемента песчаников, так и в глинах, ниже появляются корренситы и корренситоподобные минералы, сменяющиеся в самой нижней части разреза хлоритом. Триоктаэдрический смектит характеризуется $d_{(060)}$ 1,540 Å, в нагретой 10%-ной HCl минерал растворяется. Смектит встречается в сопровождении небольших количеств смешано-СЛОЙНОГО ХЛОРИТ-СМЕКТИТОВОГО КОМПОНЕНТА, НИЧТОЖНЫХ ПРИМЕСЕЙ ХЛОРИТА И диоктаэдрической гидрослюды. О.В. Чудаев [1978] проследил соотношение глинистых минералов и степень их окристаллизованности в пределах ритмов: песчаник — алевролит — глина. Наилучшая окристаллизованность и наименьшая

полимиктовость свойственны глинистым минералам цемента песчаников. При сохранении идентичности компонентного состава минералов для глин характерны заметно большее содержание гидрослюды и худшая окристаллизованность триоктаэдрических фаз. В отдельных участках верхней половины разреза около интрузии диоритов или прослоев туфов наблюдаются гидротермальные преобразования с появлением в породах хорошо окристаллизованного хлорита, актинолита, эпидота.

Интересно замечание О.В. Чудаева об отсутствии постепенного нарастания содержания хлоритовых слоев при переходах от смектита к корренсито-пободным минералам и от последних к хлориту. Впрочем, это может быть связано с небольшим количеством образцов, где детально изучалась глинистая фракция.

В табл. 18 показан средний состав песчаников и глин из основных толщ ильпенского разреза и их средний состав по всей формации. Обращает внимание высокая однородность и свежесть материала, сближающая его с составом андезитов, о чем упоминает автор [Маркевич, 1985].

В табл. 19 приводится химический состав цемента песчаников и глин (фракция < 0.001 м) для пачек из верхней, средней и нижней частей разреза. В обр. 24а (нумерация автора), находящегося в кровле разреза, обращает внимание очень высокое содержание Fe_2O_3 , дающее основание предполагать, что в этом образце одновременно с триоктаэдрическим смектитом могла присутствовать и его диоктаэдрическая модификация. В образцах средней и нижней половины разреза не только повышается общая железистоть минералов, но в 2—3 раза увеличивается содержание Fe^{2+} и в 1,5 раза — Mg. Следует отметить, что эти образцы относятся уже к корренситовой части разреза. Состав глин близок к цементу песчаников, но в них значительно больше гидрослюды. Такие изменения в составе глинистого вещества песчаников и глин можно попытаться объяснить историей постседиментационного преобразования основных кластогенных компонентов пород ильпенской формации, особенно принимая во внимание исключительную петрографическую и петрохимическую однородность пород, слагающих разрез [Маркевич, 1985].

Общее увеличение содержание Fe и Mg в тонкой фракции цемента песчаников несомненно должно быть связано как с перекристаллизацией стекла и стекловатого базиса, "дифференцирующегося" на глинистые минералы и цеолиты (обломки стекла составляют 40—50%, фемические минералы — до 20—30% от общего состава породы). Возрастание доли закисного железа, как и обычно в эпигенезе, связано с меньшим содержанием кислорода в капиллярных подземных водах и возможным расходованием его на окисление рассеянного органического вещества.

Что же касается увеличения роли гидрослюды в глинах, начиная с самых верхних горизонтов разреза, то это, очевидно, определяется высвобождением К из легко разрушающихся при постседиментационных изменениях средних и основных плагиоклазов (составляющих до 30 ж от состава породы). Характерно, что гидрослюдистый компонент в данном разрезе представлен Fе-иллитом.

Недавно было показано значительное содержание калиевой молекулы в средних и основных плагиоклазах вулканогенных пород, в отличие от тех же видов плагиоклазов в плутонических и метаморфизических породах [Travena, Nasch, 1981]. Авторы отмечают альбитизацию и цеолитизацию плагиоклазов по всему разрезу. Естественно, что этот процесс связан с гранулометрией осадка. В тонко измельченном материале плагиоклазы разрушаются гораздо энергичнее, что хорошо видно как по среднему содержанию CaO в песчаниках по сравнению с алевроаргиллитами, так особенно по тонкой фракции глин, где одновременно сильно нарастает содержание K_2O (см. табл. 20) и увеличивается количество гидрослюд.

Таблица 18 Средний химический состав пород различных толщ (свит) разреза Ильпенского полуострова [Маркевич, 1985]

Компо- нент				7	олща.	·			Среднее по всей Ильпенской формации	
	IX-	_VIII		VI		īV		Ш		
	П(10)	A(11)	П(11)	A(10)	П(9)	A(9)	П(26)	A(26)	П(103)	A(121)
SiO ₂	54,63	56,61	58,87	57,25	58,20	57,10	59,04	56,23	7,43	57,97
TiO ₂	0,81	0,74	0,74	0,89	0,72	0,84	0,67	0,86	0,73	0,63
Al ₂ O ₃	15,80	15,26	14,28	15,64	13,11	15,40	14,21	15,79	14,50	15,80
Fe ₂ O ₃	3,75	3,77	2,23	2,33	4,22	3,23	3,78	4,47	3,20	3,45
FeO	3,76	3,97	4,66	5,36	3,04	4,66	3,52	4,25	4,15	4,50
MnO	0,09	0,13	0,12	0,11	0,09	0,09	0,12	0,14	0,13	0,12
MgO	3,49	3,37	4,15	4,13	5,05	3,25	4,43	4,00	4,00	3,63
CaO	5,21	3,55	4,18	2,29	5,41	2,53	3,70	2,93	4,62	2,64
Na ₂ O	3,31	2,87	3,38	2,37	3,30	2,23	3,23	2,70	3,66	2,74
K ₂ O	1,27	2,16	1,74	2,74	1,74	2,74	1,67	2,57	1,60	2,40
П.п.п.	7,67	7,70	5,79	6,84	5,17	7,28	5,17	5,59	5,98	6,33
Σ	99,79	100,83	100,14	99,95	100,5	99,91	99,81	99,93	100	100,21

Примечание. П — песчаник, А — алевроаргиллиты отдельных толщ (свит) разреза Ильпенской флишоидной формации; приводятся только те толщи (свиты), по образцам которых исследовались [О.В. Чудаев, 1978] глинистое вещество цемента песчаников и глин (см. табл. 19). В скобках указано число образцов.

Таблица 19 Состав фракции $< 0{,}001$ мм пород Ильпенского разреза [Чудаев, 1978], %

			Песчаник	4		<u> </u>	Глины	
Компонент	Пачки Х—VII	Пачки	VIV	Пачки	т∨—ш	ш	VI	v
	24ª	8	6	4	2	3ª	10	74
SiO ₂	43,34	50,04	43,88	43,30	45,50	45,40	50,59	50,65
TiO ₂	2,09	1,01	1,12	1,35	1,04	0,95	1,29	1,25
Al ₂ O ₃	14,4	16,87	14,86	14,51	14,88	14,99	17,85	17,71
Fe ₂ O ₃	11,39	7,50	7,90	7,90	8,07	9,00	4,78	4,40
FeO	3,38	9,17	9,44	10,21	8,22	3,16	6,59	6,97
MnO	0,14	0,23	0,24	0,25	0,26	0,11	0,17	0,19
MgO	5,28	4,96	8,77	7,33	7,83	4,92	4,81	5,13
CaO	3,62	3,23	2,84	3,22	3,07	1,94	1,81	1,70
Na ₂ O	1,50	1,06	1,09	1,18	1,00	0,95	1,23	0,92
K ₂ O	0,43	1,42	1,24	1,22	1,08	2,70	3,25	3,17
П.п.п.	14,30	4,45	9,40	9,50	9,05	15,84	7,88	8,00
Σ	99,94	99,94	99,97	99,97	100,0	99,96	100,25	100,16

Примечание. Нумерация образцов О.В. Чудаева.

Описанный процесс смены триоктаэдрических смектитов корренситоподобными минералами и затем хлоритом соответствует схеме эпигенетических преобразований, предложенной Д. Сегонзаком [Denoyer de Segonzac, 1969]. На примере данной модели он хорошо подкрепляется сменой марок углей от длиннопламенных до коксующихся. Но, по-видимому, эта схема отнюдь не универсальна, и, как уже отмечалось, в эвапоритовых формациях действует другой механизм.

Сходные материалы по массовому развитию в мощных разрезах кластогенных пород, обогащенных фемическими компонентами, корренситов, предшественниками которых являлись сапониты или смеси сапонитов и диоктаэдрических смектитов, были опубликованы недавно в работе И. Чанга [Chang et al., 1986], изучавшего ряд скважин, которые вскрывали меловые отложения на бразильском шельфе. Работа имела очень целенаправленный характер — выяснить возможности сопоставления уровней постседиментационного изменения диоктаэдрических и триоктаэдрических смектитов. Одна из скважин в бассейне Кассипор в северо-западной части шельфа по характеру разреза сильно отличалась от трех других, расположенных примерно на протяжении 2000 км Бразильского шельфа и по характеру изменений глинистых минералов очень напоминавших классический разрез в зал. Коуст.

К сожалению, разрез практически не охарактеризован ни литологически, ни петрографически. Из разреза, по существу, "вырван" интервал керна двух скважин APS-18, 19, из образцов которых была изучена фракция < 2 мкм в интервале глубин 1300—3500 м.

Авторам фактически не удалось обнаружить мономинеральные сапониты. Изученные ими образцы представляли собой смешанослойные образования сапонит-хлорит с преобладающим (70—80%) содержанием разбухающих межслоев. Диагностика "сапонита" такого типа осуществлялась лишь по наличию рефлекса с d=16,9 Å на диффрактограммах препаратов, насыщенных этиленгликолем, что явно недостаточно для установления реальной структуры минерала. Триоктаэдрический характер "сапонита" подтверждается наличием на диффрактограммах рефлекса с $d_{(060)}=1,543+1,549$ Å. В качестве второго компонента образцы обычно содержали Fe-иллит, о чем свидетельствовали значения $d_{(060)}=1,507+1,509$ Å и базальные рефлексы с $d_{(001)}=10$ Å. Отмечается повышенная железистость сапонитового компонента.

Исчезновение "сапонита" в песчаниках происходит раньше, чем в глинах. В первых присутствие смешанослойных минералов диагностируется на глубине 1500 м при $T \approx 60^\circ$, во вторых — на глубинах около 2000 м при $T \sim 70^\circ$. Более подробно на этом материале мы остановимся при описании корренситов. Здесь лишь отметим, что имеющийся в настоящее время материал свидетельствует о недостаточно полной и детальной изученности смектитов в кластогенных и вулканогенно-кластогенных комплексах фемического типа. В частности, не исключено, что в верхних частях описанных выше разрезов, которые фактически не изучались И. Чангом с соавторами [Chang et al., 1986], присутствуют диоктаэдрические Fe—Al- или Al—Fe-смектиты, преобразованные в процессе эпигенеза в триоктаэдрические разновидности.

Реальность такого процесса связана с тем, что при нарастающих температурах в ходе постседиментационных преобразований смектиты могли заимствовать Мg и Fe, образовавшиеся в результате "внутрислойного" растворяющихся пироксенов, амфиболов и перекристаллизующихся обломков стекловатого базальта с метельчато-перистыми структурами. В этих струкутрах легко разлагающиеся метельчатые пироксены содержат в 5 раз больше железа (до 25% FeO), чем фенокристы пироксенов (см. табл. 3).

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ В ПРЕОВРАЗОВАННЫХ ВАЗАЛЬТОИДАХ

Данному генетическому типу триоктаэдрических смективов посвящена обобщающая статья авторов [Коссовская, Дриц, 1988]. Этот тип смектитов в последние годы привлек внимание многих исследователей. Связано это с тем большим интересом, который проявляется сейчас к изучению преобразования базальтов океанов как возможных потенциальных источников поступления рудных компонентов.

В отличие от относительно редко встречающихся чистых образцов триоктаэдрических смектитов в мощных сериях фемических кластогенных формаций и при очень ограниченном сроке их существования до перехода в смешанослойные корренситоподобные фазы магнезиальные и магнезиально-железистые сапониты развиты в преобразованных базальтах очень широко. Об этом свидетельствуют результаты изучения преобразований базальтов океанического дна по всем скважинам глубоководного бурения DSDP, вскрывшим (иногда на мощность, превышающую 1000м) второй слой океанической коры. Массовое распространение триоктаэдрических 2:1 слоистых силикатов и характерные парагенезы позволяют рассматривать их как важные породообразующие индикаторные минералы преобразованных базальтов океанического субстрата.

Их характеристике посвящено очень большое число работ, в которых по материалам DSDP изучались преобразования базальтов [Дайняк и др., 1981 а.б; Дриц, Коссовская, 1980, 1985; Коссовская, 1976, 1984, 1987; Коссовская, Дриц, 1988; Коссовская, Шутов, 1978, 1984; Курносов, 1986; Минеральные ..., 1981, 1984; Симанович, Степанов, 1984; Adamson, 1983; Bass, 1976; Honnorez et al., 1978, 1983; Humphris et al., 1980; Lawrence et al., 1979; Melvel, 1980; Noack et al., 1983; и др.], а также драгированные породы [Banks, 1972; Ctaque, 1976; и др.].

Резко бросающееся в глаза присутствие двух главных типов глинистых минералов — высокомагнезиального с содержанием 18-26% MgO, лишенного K_2O , и высокожелезистого с 20-30% Fe_2O_3 и с высоким содержанием K_2O (до 6-8%) — определило то, что во многих работах приводится характеристика только этих двух типов слоистых силикатов. Составы этих минералов нередко-хорошо рассчитываются на кристаллохимические формулы типичного сапонита и селадонита (реже глауконита).

Статистическое изучение химического состава глинистых минералов по всему разрезу скв. 417A, 417D и 418 рейсов 51—53 и сравнение сильно измененных базальтов скв. 417A с относительно слабоизмененными базальтами скв. 417D и 418 показало, что между Mg—Fe-сапонитами и селадонитами существует целая гамма минеральных образований промежуточного химического состава [Pritchard, 1980], конечными членами которой являются Mg-сапониты и селадониты. Решить вопрос о том, что из себя представляют эти образования, достаточно сложно: это могут быть и тонкие механические смеси, и смешанослойные минералы с чередующимися пакетами сапонита, селадонита, а также нонтронита.

Обычно при микроскопических описаниях выдяляются глинистые минералы, различающиеся по цвету. Встречаются минералы, окрашенные в зеленый цвет разной интенсивности, желто-коричневый, светло-коричневый вплоть до бесцветных или почти черных. Особенно выразительно это чередование цветов фиксируется в трещинах и везикулах, где иногда наблюдается довольно пестрое строение со сменой трех, четырех концентратов разноокрашенных минералов, но иногда — очень сложное агатоподобное, где концентраты повторяются, сопровождаясь нередко присутствием в центральных частях цеолитов, кальцитов, Fe—Мп-карбонатов, железисто-марганцево-кремнистых образований, в некоторых случаях — гидроталькита и др. Наиболее часто встречаются минералы зеленоватых оттенков. Из них интенсивно окрашенные часто при-

надлежат к группе диоктаэдрических железистых слюд, а светоокрашенные, а также светло-коричневые и бесцветные (изредка темно-коричневые и черные) — к группе сапонитов, а иногда корренситов [Andrews et al., 1977; Melvel, 1980; Robinson et al., 1977; и др.]. Естественно, что одновременная структурная и химическая (микрозондовая) характеристики могут осуществляться только при использовании специальной аппаратуры и требуют большой затраты времени. Это является причиной того, что большинство авторов приводят анализы только единичных, наиболее чистых минеральных разновидностей, представленных либо сапонитами, либо селадонит-глауконитовыми минералами.

Несмотря на указанные сложности, сейчас уже накопился обширный материал, позволяющий выделить геокристаллохимические типы сапонитов, а также некоторых других тесно ассоциирующих с ними Mg—Fe-силикатов, связанных с определенными морфогенетическими положениями в породах, и попытаться рассмотреть их генезис.

Прежде чем перейти к изложению материала, остановимся на некоторых принципиально важных положениях, которые следует учитывать при изучении глинистых минералов преобразованных базальтов. Прежде всего отметим, что цвет не может служить признаком, используемым для идентификации минерала, он нередко определяется присутствием и концентрацией тончайше рассеянных частиц гидроокислов железа. Степень окристаллизованности, наблюдаемая как под поляризационным, так и сканирующим электронным микроскопом, может служить структурным диагностическим признаком, хотя разнообразие морфоструктурных форм велико — от крупнокристаллических игольчаточешуйчатых сильно поляризующих агрегатов, располагающихся обычно в центральных частях крупных везикул и наблюдающихся в поляризационном микроскопе, до микроскопически однородных, почти изотропных или слабополяризующих тончайших агрегатных образований разнообразных игольчатых, капустовидных и других форм, которые распознаются только под электронным микроскопом. Дифракционное изучение таких образований нередко показывает присутствие двух фаз, соответственно относящихся к три- и диоктаэдрическим разновидностям [Дриц, Коссовская, 1985; Курносов, 1986; Pertsev, Rusinov, 1980; Rusinov et al., 1980a]. Сходные данные получены и при электронографическом изучении. При этом следует учитывать, что во всех случаях отбору были доступны лишь наиболее крупные выделения из жилок и крупных везикул.

Для создания геокристаллохимической классификации сапонитов и расшифровки их генезиса необходимо выполнение следующих условий: 1) изучение глинистых минералов не в единичных образцах и интервалах, а по всему разрезу скважин с учетом геологического положения изучаемых пород, их петрографического и петрохимического составов, возраста, степени и характера переработки, определивших тип преобразований; 2) изучение минералов, приуроченных к определенным структурным компонентам пород: метасоматически замещенным первичным минералам, прежде всего к оливинам (главным "поставщикам" наиболее ранних новообразований), в меньшей степени — к стекловатому базису и плагиоклазам интерстиционных промежутков и, наконец, к ассоциациям минералов в пустотных пространствах — везикулах и трещинках, наиболее доступных для выявления последовательностей расположения компонентов.

Такой материал накоплен сейчас рядом авторов, детально исследовавших преобразование базальтов по всему разрезу скважин рейсов 37, 45, 46, 51—53, 69, 70, а также некоторыми исследователями, подробно изучавшими отдельные интервалы разрезов и драгированные образцы [Курносов, 1986; Минеральные..., 1981, 1984; Симанович, Степанов, 1984; Adamson, 1983; Andrews et al., 1977; Bass, 1976; Jennings, Thompson, 1984; Honnorez et al., 1977; Humphris et al., 1980; Lawrence et al., 1979; Melvel, 1980; Noak et al., 1983; Pertsev, Rusinov, 1980; и др. Данные опубликованных работ в совокупности с материалами авторов по изучению продуктов преобразо-

вания базальтов в ряде скважин и драгированных образцов, а также экспериментальные результаты оказались достаточно представительными для того, чтобы разработать первую геокристаллохимическую классификацию сапонитов и сопряженных с ними триоктаэдрических слоистых силикатов и выдвинуть концепции их генезиса.

Объектами изучения являлись сапониты и сопровождающие их слоистые силикаты в базальтоидах следующих геологических объектов: 1) молодых плиоценмиоценовых толеитовых базальтов в скв.332В и 395А на западном и восточном флангах Срединно-Атлантического хребта; 2) олигоценовых базальтов скв.407, расположенной на асейсмичном хребте Рейкьянес, отличающихся повышенной железистостью; 3) меловых базальтов скв.417А, 417Д и 418; 4) плиоценовых базальтов скв.504В, расположенной в пределах костариканского рифта.

Материалы были отобраны в кернохранилищах Ламонтской обсерватории и изучены авторами. По всем вышеупомянутым скважинам использованы также литературные даные.

ГЕОКРИСТА ЛЛОХИМИЯ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ И РОДСТВЕННЫХ ИМ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Анализ имеющегося материала по названным выше объектам позволяет предложить следующие классификационные подразделения, отражающие взаимосвязи кристаллической структуры, состава и обстановок формирования триоктаэдрических смектитов и близких к ним минералов.

С кристаллохимической точки зрения выделенные группы смектитов укладываются в рамки существующей классификации триоктаэдрических магнезиальножелезистых сапонитов. В них выделяются маложелезистые и магнезиально-железистые сапониты (рис.17, табл.20). В зависимости от степени замещения Si на Al (или Fe^{3+}) в тетраэдрах состава $Si_{4-x}+Al_x$ -сапониты и Mg—Fe-сапониты подразделяются на низко- (0.15 < x < 0.5) и высокозарядные $(x \ge 0.5)$ разновидности (рис.17, табл.20).

Помимо сапонитов, на основании микрозондовых анализов среди триоктаэдрических минералов выделяются еще две близкие к смектитам группы.

Первая группа может быть отнесена к гидратированным талькам (рис.17, табл.21). Минералы характеризуются низкой степенью замещения Si трехвалентными катионами в тетраэдрах (0 < x < 0.15) при сумме октаэдрических катионов ($Mg+Fe^{2+}$), равной (на половину содержания элементарной ячейки) точно 3. Степень их железистости варьирует от 0 до 0.4. К сожалению, для этих разновидностей отсутствуют детальные рентгеновские исследования и можно только предполагать, что рассмотренные "гидратированные тальки" представляют собой смешанослойные структуры тальк-сапонит с преобладающим содержанием тальковых слоев. Следует отметить, что талькоподобные минералы также были обнаружены A. Адамсоном [Adamson, 1983] в самых нижних горизонтах базальтового комплекса, вскрытого скв. 504B. Локализация минерала, равно как и генетические аспекты его формирования, автор не рассматривает.

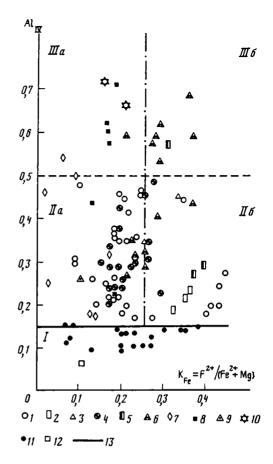
Вторая группа минералов по химическому составу близка к корренситам или корренситоподобным минералам. Из данных табл.21 видно, что их химические анализы очень близко соответствуют идеальным формулам корренситов.

Рассмотрим те геологические обстановки, в которых встречаются минералы, входящие в состав каждой из выделенных выше групп. При этом каждый раз учитываются морфологические особенности распределения минералов в породе, которые отражают основные способы локализации слоистых силикатов:

 $^{^{1}\,\}mathrm{B}\,$ литературе гидратированные тальки иногда называются керолитами.

Рис.17. Распределение сапонитов и гидратированных тальков в зависимости от степени железистости и замешения Si на Al

1-3 — сапониты (продукты изменения оливинов): 1 - скв.504B, 2 - скв.407, 3 - скв.407скв. 418, 417A, 417Д; 4-8 — сапониты из везикул: 4 — скв.504В, 5 — скв.407, 6 — скв.418, 417Д, 7 — 8 — скв. 332B; 9 — сапонит из межзерновых пространств основной массы CKB. 418A; базальтов. 10 -- сапониты из базальтовых образцов, драгированных на Срединно-Атлантическом хребте [Banks, 1972]: 11, 12 — гидратированные тальки: 11 скв.504B, 12 — скв.332B; 13 — линия раздела полей сапонита и талька; І — гидратированные тальки; Па — сапониты; Пб — Мд—Ге-сапониты; IIIa — высокозарядные сапониты; IIIб высокозарядные Ме-Fe-сапониты



а) метасоматическое замещение фенокристов и интерстиционных промежутков, б) заполнение везикул и жилок. Естественно, что существует большое разнообразие в составе и распределении слоистых силикатов. С наибольшей четкостью и выразительностью она проявляется в последовательном распределении каемок минералов в зональных везикулах и часто в жилках. Во всех случаях мы использовали химические анализы, хорошо рассчитывающиеся на структурные формулы, что в какой-то мере гарантировало мономинеральность образцов и возможность более надежной интерпретации их происхождения.

Сапониты. Эти минералы широко распространены как в продуктах изменения оливинов, так и в отдельных каемках зональных везикул. Изредка сапониты полностью заполняют мелкие везикулы диаметром меньше 0,02 мм. Наиболее представительный массив данных по смектитам получили И.Ноак и др. [Noack et al., 1983] по верхней половине разреза скв.504В (керн 1-28) и Ж.Хонориц с соавторами [Honnorez et al., 1983] по нижней части этой скважины (керн 33—69). Обращает внимание, что составы сапонитов, замещающих оливиновые фенокристы и встречающихся в везикулах в пределах одной и той же породы, очень близки (см. табл.20, обр.1, 2, 4, 5). Сапониты близкого состава описал П.Робинсон [Robinson et al., 1982] в скв.332В (см. табл.20, обр.6), а также К.Каледа в образцах, изученных в скв.395 (см. табл.20, обр.7). В скв.417, 418 D морфологические позиции сапонитов более разнообразны. Они обнаружены не только как псевдоморфозы по оливинам (табл.20, обр.8), но заполняют также интерстиционные промежутки (см. табл.20, обр.9).

Таблица 20 Химический состав кристаллохимические формулы минералов группы сапонитов [Коссовская, Дриц, 1988]

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	49,67	51,46	51,08	49,85	49,12	49,80	49,67	50,90	44,54	50,70	52,51
Al ₂ O ₃	3,62	3,19	4,22	4,02	2,42	3,44	4,35	6,70	4,03	4,37	0,03
FeO	8,77	9,97	11,48	4,21	9,37	8,80	1,40	12,80	9,55	12,30	10,18
MgO	21,56	21,58	20,79	24,16	24,18	21,37	24,10	18,30	19,30	20,30	24,64
CaO	0,60	0,87	1,16	0,89	0,89	0,47	0,86	1,80	1,06	2,18	0,55
Na ₂ O	0,10	0,16	0.08	0,25	0,16	0,11	0,18	_			0,06
K ₂ O	0,10	0,15	0,08	0,18	0,20	0,29	0,36		0,16	0,23	0,12
Σ	84,32	87,51	89,10	83,55	86,34	84,33	80,92	90,6	78,64	90,08	87,70
Si	3,73	3,76	3,70	3,70	3,66	3,76	3,75	3,64	3,65	3,66	3,75
Al_IV	0,27	0,24	0,30	0,30	0,21	0,24	0,25	0,36	0,35	0,34	_
Fe	_	_			0,13		_	_			0,25
Al_{IV}	0,10	0,03	0,06	0,05		0,06	0,14	0,21	0,04	0,03	_
Fe	0,47	0,61	0,69	0,26	0,45	0,65	0,09	0,77	0,65	0,75	0,30
Mg	2,43	2,36	2,25	2,69	2,55	2,39	2,73	1,95	2,31	2,19	2,62
Mg	0,C8		-	_	0,19	0,03		_	0,05	_	_
Ca	0,05	0,07	0,09	0,07	0,07	0,04	0,07	0,14	0,09	0,17	0,04
Na	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	_	_	_	0,01
K	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,06	_	0,02	0,02	0,01

Примечание оливина в пиллоу), 2 — обр.6-2-90-95 (замещение оливина в пиллоу), 2 — обр.6-2-90-95 (везикула в той же породе), 3 — обр.9-1-28-42 (везикула в пиллоу), 4 — обр.33-2-48-52 (замещение оливина — окисление галло в дайке), 5 — обр.33-1-69-73 (замещение оливина — дайка); 6 — скв.332В, обр.2-6-90 (замещение оливина; 7 — скв.395А, обр.49-70-73 (везикула — брекчия и пиллоу); 8 — скв.417Д, обр.59-3-101-106 (замещение оливина); 9-12 — скв.418А: 9 — обр.30-3-35-38 (центральная часть зональной везикулы); 10 — обр.46-5-30-31 (везикула), 11 — обр.85-1-32-34 (основная масса базальта), 12 — обр.85-1-136-138 (по оливину в силле, основная масса замещена хлоритом); 13—16 —

Интересную парагенетическую ассоциацию хлорита с сапонитом описала С.Мелвил [Melvel, 1980] в 14-метровом силле скв.418, где наиболее распространенным силикатом является хлорит со структурной формулой ($Si_{7,35}Al_{0,65}$) ($Al_{1,62}Fe_{2,55}^{2+}Mg_{7,23}$) $O_{20}(OH)_{16}$. Этот минерал, замещающий основную массу пород, образовался, по мнению автора, в дейтерическую стадию медленного остывания потока. Сапониты по оливину рассматриваются как более поздние низкотемпературные образования (см. табл.20, обр.12). Некоторые сапониты отличаются очень низкой железистостью (см. табл.20, обр.7, 21).

Высокозарядные сапониты. Как и рассмотренные выше, эти минералы приурочены главным образом как к оливинам, так и к везикулам. Их различия определяются двумя типами обстановок. В одних случаях они четко локализуются в пределах плутонических тел (долеритовые потоки, силлы, дайки (?)), в других — приурочены к низам разрезов скважин. Особенно наглядно эти отличительные особенности проявились при изучении скв.504В. В частности, в верхней части разреза преобладают обычные сапониты, и только в кернах, поднятых из зон вблизи потоков, они тяготеют к высокозарядным разновидностям (см. табл.20, обр.13—16). В пределах одной породы составы высокозарядных сапонитов, замещающих оливины и локализованных в везикулах, так же как и в случае сапонитов, весьма близки (см. табл.20, обр.13, 14).

Повышенная степень замещения Si на Al в ряде случаев может быть связана с замещениями сапонитом плагиоклазов (см. табл. 20, обр. 15).

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
47,90	47,13	50,28	47,80	48,17	43,61	46,99	44,07	44,41	49,70	41,40	43,09
2,97	5,02	7,99	6,86	7,26	9,19	5,09	6,71	6,44	6,90	6,86	5,85
9,68	9,92	14,19	5,21	12,85	8,35	5,80	7,31	7,46	3,44	11,20	12,80
22,88	21,20	18,86	23,48	21,12	23,58	24,08	23,33	23,11	25,90	17,20	17,70
1,19	1,05	2,06	1,35	1,69	0,81	0,79	1,05	1,27	1,70	0,97	2,91
_	0,47	0,15	0,42	0,82	0,08	0,12	0,46	0.47	1,68	1,80	1,15
12,0	0,12	0,26	0,44	0,06	0,13	0,15	0,31	0,32	0,14	0,72	0,15
83,95	85,13	93,95	85,48	91,00	85,84	83,12	83,24	83,48	89,46	80,16	85,56
3,64	3,57	3,5	3,52	3,43	3,27	3,56	3,39	3,41	3,46	3,42	3,46
0,27	0,43	0,50	0,48	0,57	0,73	0,44	0,61	0,59	0,54	0,58	0,54
0,09	_	_						_			
_	0,02	0,16	0,12	0,04	0,08	0,01	-	-	0,03	0,08	_
0,52	0,63	0,82	0,32	0,76	0,52	0,37	0,47	0,48	0,18	0,78	0,85
2,48	2,35	1,98	2,56	2,19	2,40	2,62	2,53	2,52	2,71	2,12	2,08
0,11	0,07	_	0,02	0,05	0,25	0,12	0,16	0,15		-	_
0,09	0,08	0,15	0,10	0,13	0,07	0,06	0,08	0,10	0,13	0,08	0,25
_	0,07	0,02	0,06	0,12	0,01	0,02	0,07	0,07	0,23	0,29	0,17
0,02	0,01	0,02	0,03	_	0,01	0,01	0,03	0,03	0,01	0,07	0,02

скв.504В: 13 — обр.7-1-93-97 (замещение оливина в афировых базальтах на границе с потоком — дайка), 14 — обр.7-1-93-97 (везикула в той же породе), 15 — обр.33-2-48-52 (замещение плагиоклаза, массивный поток и дайка), 16 — обр.56-1-2-4 (везикула, поток, везикулярные базальты); 17—20 — скв.332В: 17 — обр.2-6-90-93 (каемка везикулы, в центре — гидроталькит), 18 — обр.2-6-94-97 (везикула с гидроталькитом), 19, 20 — обр.37-2-18-20 (каемка бесцветного сапонита в зональной везикуле); 21 — скв. 395А, обр.64-2-82 (заполнение жилки, афировые базальты, прослои осадочных пород); 22, 23 — скв.418А: 22 — обр.33-1-2-8, 23 — обр.70-2-96-10.

Приуроченность высокозарядных и при этом обычно высокомагнезиальных сапонитов к плутоническим телам и (или) нижним горизонтам скважин наблюдается также по другим скважинам (скв.395, 418 и др.) [Lawrence et al., 1979; Melvel, 1980; Pritchard, 1980] (см. табл.20, обр.22, 23). В скв.418 такого типа сапониты парагенетически связаны с хлоритом (см. табл.20, обр.22), тогда как в скв.504В — с корренситом (см. табл.21, обр.3, 4). Это дает основание предполагать, что одним из факторов, контролирующих высокое содержание трехвалентных катионов в тетраэдрах 2:1 слоев, является сохраняющаяся относительно высокая температура, обусловленная медленным остыванием плутонических тел или мощных потоков.

Высокозарядность сапонитов может быть связана не только с повышенными температурами, но и со спецификой минералообразующей среды. Наиболее ярко эта особенность выделяется на примере высокозарядных сапонитов, описанных П.Робинсоном и др. [Robinson et al., 1982] в скв.332В (см. табл.20, обр.17, 18). Эти минералы окаймляют стенки везикул, заполненных SO₄—Mg, Al-гидроталькитом, который обычно образуется в условиях повышенной щелочности, также благоприятствующей замещению Si на Al [Дриц, Коссовская, 1980]. Состав высокозарядных сапонитов в зональных везикулах, описанных А.Андрюсом [Andrews et al., 1977] в той же скважине, возможно, определяется теми же причинами (см. табл.20, обр.20).

Mg—Fe-сапониты. Они характеризуются повышенной железистостью, встречены в двух разных геологических ситуациях. Первая связана с базальтами,

Таблица 21 Химический состав и кристаллохимические формулы минералов групп гидратированных тальков и корренситов [Коссовская, Дриц, 1988]

Компонент			Гидрати	рованн	ые тальк	н			Корре	енситы	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
SiO ₂	55,3	56,63	55,14	54,57	50,82	55,21	54,57	37,86	38,59	40,24	41,52
Al_2O_3	1,61	0,72	1,66	3,44	0,33	0,83	3,44	8,03	8,46	9,13	12,66
FeO	4,74	7,73	4,10	8,80	16,49	12,76	8,80	5,45	7,62	8,26	5,33
MgO	26,61	25,11	25,64	21,37	17,54	21,36	21,37	22,36	25,16	24,22	25,96
C _a O	0,69	0,48	0,57	0,47	1,98	0,55	0,47	0,63	0,47	0,83	1,00
Na ₂ O	0,03	0,07	0,15	0,11	0,22	0,05	0,11	0,43	0,42	0,15	0,09
K ₂ O	0,11	0,12	0,11	0,29	0,31	0,13	0,29	0,27	0,20	0,08	0,02
Σ	89,09	90,86	85,47	84,33	87,69	90,96	84,33	75,04	80,91	82,90	86,7
Si	3,84	3,91	3,88	3,91	3,86	3,91	3,94	3,66	3,52	_	3,46
Al_{IV}	0,14	0,06	0,12	0,01	0,03	0,01	0,05	0,34	0,48		0,54
Fe ³⁺	0,02	0,03	_	0,08	0,11	0,08	0,01	_	_	_	-
Al_{VI}	_	_	0,02	_	_	_	_	0,57	0,43	_	0,07
Fe	0,25	0,40	0,24	0,61	0,94	0,61	0,35	0,44	0,58	_	0,37
Mg	2,75	2,60	2,71	2,38	2,00	2,38	2,65	3,24	3,44	_	3,25
Mg	_	0,01	_	_	_	_	_	_	_	_	_
Ca	0,05	0,03	0,05	0,07	0,16	0,07	0,02	0,07	0,05	_	0,09
Na	_	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,08	0,07	_	0,01
K	10,0	0.01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0.03	0,02	_	_

Таблица 22 Химический состав и кристаллохимические формулы железистых сапонитов

		•				
Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	50,27	51,66	50,27	46,7	47,51	42,37
Al_2O_3	0,28	2,62	2,46	5,22	6,57	8,02
FeO	18,8	17,26	16,8	16,89	15,80	16,01
MgO	17,01	17,74	17,12	17,63	17,02	18,01
CaO	1,93	0,47	0,5	1,0	1,82	1,72
Na ₂ O	0,10	0,53	0,5	_	_	0,03
K ₂ O	0,15	0,36	0,46	0,33	0,42	0,16
Σ	88,6	90,70	88,29	87,77	89,32	86,37
Si	3,81	3,78	3,79	3,56	3,53	3,30
Al_{IV}	0,03	0,22	0,21	0,44	0,47	0,70
Fe ³⁺	0,16	_	_	_	-	_
Al_{VI}		_	0,02	0,02	0,11	0,04
Fe	1,03	1,05	1,06	1,08	0,98	1,04
Mg	1,93	1,95	1,92	1,90	1,89	1,92
Mg	-	-	0,02	0,10	_	0,17
Ca	0,15	0,04	0,04	0,08	0,15	0,14
Na	0,02	0,07	0,07	0,10		_
K	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02

Примечение. Образцы: 1- скв. 504Вб обр. 63-4-90-91 (замещение ядра оливина); 2- скв. 407; обр. 36-3-40-42 (замещение оливина); 3- каемка в везикуле в том же ображце; 4- скв. 417Д, обр. 22-3-99-101 (заполнение везикулы); 5- скв. 418А, обр. 38-3-50-52 (псевдоморфоза по оливину); 6- скв. 418А, обр. 3-50-52 (заполнение жилки).

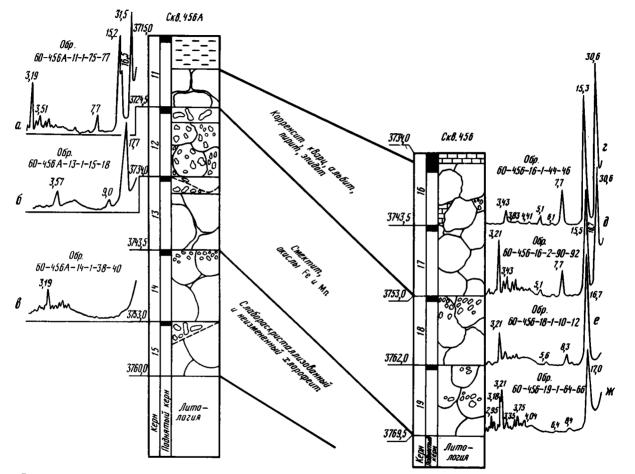


Рис.18. Зоны гидротермально-метаморфических изменений пиллоу-лав и дифрактограммы характерных образцов (фракции <0,001 мм) (по В.Д Шутову [1982])

a, r, д — корренсит; b, e, x — смектит; b — неизмененный хлорофент

Таблица 23 Глинистые минералы в зональных везикулах. Ж

					Везик	ула				
Компо- нент			I			1	[ш	
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2
SiO ₂	48,40	47,09	43,72	39,40	46,79	49,49	44,41	37,86	48,28	47,17
Al ₂ O ₃	4,01	4,72	6,98	4,93	4,59	4,47	6,44	8,03	2,13	1,75
FeO	24,53	15,86	7,16	3,83	24,26	11,23	7,46	5,45	29,81	27,88
MgO	10,43	19,45	23,55	20,56	11,29	21,04	23,11	22,36	4,08	4,33
C ₂ O	0,84	1,22	0,82	0,68	0,96	1,10	1,27	0,63	0,34	0,28
Na ₂ O	_	0,46	0,45	0,68	0,20	0,31	0,46	0.43	0,39	0,38
K ₂ O	3,68	0,76	0,29	0,53	3,21	1,50	0,32	0,27	6,29	6,49
TiO ₂	0,02	_	_	_	0,01	_	_	_	0,04	_
MnO	0,05	0,01	0,08	_	0,08	_	0,01	0,01	0,04	0,01
Σ	91,96	89,57	83,06	70,60	91,40	89,14	83,48	75,04	91,40	88,25

П р и м е ч а н и е. Везикулы I-III — рейс 37 (I — скв.332В, обр.37-2-18-20, II — скв.335, обр.5-24-26, III — скв.332В, обр.2-112-114); везикулы IV, V — рейс 51-53) IV — скв.418А, обр 30-3-35-38, V — скв.418А, обр.60-1-117-121). Каемки располагаются от периферни к центру. В везикуле I: I — зеленая (протоселадонит?), I — коричневая, I — бесцветная (сапонит), I — черная (корренсит); в везикуле I: I — зеленая, I — коричневая, I — бесцветная (сапонит), I — черная (корренсит);

переходными от толеитовых к железистым (скв. 407). Повышенная железистость сапонитов обусловлена исходным составом пород; минералами-донорами могли служить как Fe-содержащие оливины, так и обильные выделения титаномагнетитов [Коссовская и др., 1984] (табл. 22, обр. 2, 3). Второй тип процессов, приводящих к образованию Mg—Fe-сапонитов, непосредственно связан с наследованием состава минерала-донора, которым в данном случае являются оливины, центральное фаялитовое ядро которых замещается на Mg—Fe-сапонит. Минералы этого типа характеризуются наиболее высоким содержанием Fe (см. рис. 17). Примером могут служить сапониты, описанные Ж. Хонорицем и др. [Ноппогез et al., 1983] в скв. 504В (см. табл. 22, обр. 1), в которых катионы замещены на Fe³⁺ при отсутствии Al.

Высокозарядные Mg—Fe-сапониты. Связаны со скв.418, 417 D, базальты которых характеризуются крупными фенокристами плагиоклазов, замещенных калиевым полевым шпатом и общей интенсивной переработкой пород (см. табл.22, обр.4—6). Оба эти фактора способствуют повышенной подвижности катионов Al и Fe и, в частности, обеспечивают высокое содержание Al в тетраэдрах. Высокозарядные Mg—Fe-сапониты встречаются также в скв.332В и характеризуются той же величиной тетраэдрического заряда, которая установлена для высокозарядных сапонитов из этой скважины, связанных с гидроталькитами (Robinson et al., 1977).

Важно отметить, что в породах скв.417А, испытавших наиболее глубокую переработку по сравнению с базальтами других изученных скважин глубоководного бурения, появляются диоктаздрические смектиты, представляющие ряд от высокозарядного Al-бейделлита, замещающего плагиоклазы, до нонтронитов, включая Fe³⁺—Al-смектиты, практически идентичные по своему составу фоновым смектитам красных пелагических глин [Rusinov et al., 1980].

Гидратированные тальки. Несмотря на то, что кристаллохимическая природа этих минералов нуждается в дополнительном изучении, по своему составу и условиям нахождения они резко выделяются из всех описанных выше 90

	Везикула									
П	I		•	IV			v			
3	4	1A	2A	3A	4A	5A	1 B	2B	3B	4B
48,51	45,42	50,27	52,36	45,32	45,39	44,54	49,85	50,63	50,13	45,53
1,45	2,09	2,17	1,72	3,92	4,11	4,03	3,11	3,13	3,50	5,23
25,05	5,78	24,86	20,33	10,31	10,34	9,55	24,91	21,99	20,69	12,61
5,91	18,26	3,94	7,86	18,35	18,55	19,30	4,99	6,93	8,29	18,22
0,29	0,18	0,56	0,40	0,87	0,95	1,06	0,67	0,59	0,64	1,16
0,32	0,29		_	_	_	_	_	_	_	_
6,34	3,22	7,52	7,30	0,99	0,78	0,16	7,38	7,37	6,74	0,56
_	_	_	_	-	-	_	_	_	_	_
20,0	0,04	_	_	_	_	_	_	_	_	_
87,89	75.28	89.32	89.97	79.76	80 12	78 64	90.91	90.64	89 99	83 31

в везикуле III: 1, 2 — зеленая, 3 — коричневая, 4 — бесцветная; в везикуле IV: 1A, 2A — зеленые (селадонит), 3A, 4A — светло-коричневая внутренняя зона (сапонит), 5A — темно-коричневая центральная зона; в везикуле V: 1B—3B — широкие зеленые (селадониты), 4B — темно-коричневая центральная зона (сапонит).

(см. табл.21). Для этих минералов характерно, что они встречаются только в плутонических телах, в силлах или дайках. Они обнаружены по всему разрезу базальтов, вскрытых скв.504В, а также в долеритах скв.332В [Robinson et al., 1977]. Таким образом, эти минералы формировались в более закрытых системах при повышенных температурах и относительно медленном их снижении. Следует заметить, что присутствие тальков в смеси с другими глинистыми минералами отмечал также В.Б.Курносов [1986] по всему разрезу базальтов скв.485 в Калифорнийском заливе, где установлены высокие значения теплового потока и интенсивная гидротермальная переработка как базальтов, так и перекрывающей их осалочной толши.

Корренситы корренситоподобные минералы. Впервые широкое распространение корренситов было установлено В.Д. Шутовым [1982] в пиллоулавах скв. 456 и 456 А Марианской впадины. Распределение слоистых силикатов и их парагенезов с другими минералами в этих скважинах имело достаточно своеобразный характер, связанный с горизонтальным перемещением гидротермальных растворов. Непосредственно под осадочным чехлом следовал горизонт пиллоу-лав, замещенных корренситом в сопровождении россыпей кристалликов пирита. Ниже по разрезу в пиллоу-лавах корренситы и пирит исчезали и сменялись сапонитами, ассоциировавшими с выделениями гидроокислов железа. Такое распределение минералов диктовалось особенностями значений теплового режима. В разрезе, по-видимому, осуществлялся экранирующий эффект теплоизолирующего "одеяла" вышележащей осадочной толщи, приводящий к снижению температуры с глубиной. Этот эффект контролировался локальными значениями теплового "плюмажа", о чем свидетельствует быстрое латеральное сокращение мощности в 4-5 раз корренситовой пачки всего на расстоянии ~ 200м между скважинами (рис.18) [Дриц, Коссовская, 1985; Курносов, 1986].

Появление корренситов в низах скв.504В (см.табл.21) несомненно объясняется также относительно высокими значениями температуры, замеры которой показали, что в скв.504В на глубине 800 м от морского дна она уже достигает 120°С.

В базальтах глубокой скважины Рейдъяфиорд в Западной Исландии зона исчезновения смектитов и появления "хлорита" (который, судя по кристаллохимическим формулам, относится к корренситоподобным минералам) отмечается начиная с глубины около 240 м [Mehegan et al., 1982]. Для этой зоны характерен ломонтит — типичный индикатор палеотемператур. Массовое появление ассоциации корренсит-ломонтит обычно происходит при T выше $100-200^{\circ}$ С.

Интересно отметить, что океанические цеолиты, парагенетически сопутствующие корренситам, представлены анальцимом и натролитом.

Еще одна морфогенетическая локализация корренситов приурочена к центральным частям зональных везикул (табл.23).

Слоистые силикаты в зональных везикулах. Мы рассмотрим здесь лишь наиболее часто встречающуюся в везикулах минеральную последовательность, которую наиболее детально описал в ряде скважин 37-го рейса DSDP А.Андрюс с соавторами [Andrews et al., 1977] (табл.23, I—III). При изучении девяти везикул в скважинах эти авторы использовали 38 микрозондовых анализов. Близкая зональность в везикулах описана С.Хэмфри с соавторами [Humphris et al., 1980] в скв.418А рейсов 51—53 DSDP (см. табл.23, IV, V).

По цветовой гамме в везикулах скв. 332В и 335 наблюдается от двух до пяти зон. Приведем данные по наиболее типичным везикулам. По химическому составу внешние зоны отличаются повышенным содержанием K_2O (см. табл.23). В одних случаях концентрации K_2O изменялись от 3,83—3,20 π во внешних зонах до 0,3 π в бесцветных центральных. В других везикулах независимо от цвета содержание К2О достигало 6.68% и уменьшалось в бесцветных центральных частях лишь до 3,2%. Очевидно, что содержание К₂О непосредственно связано с селадонитовым компонентом, концентрация которого максимальна в везикуле III (см. табл.23, III). Содержание К2О коррелирует с содержанием FeO, которое также максимально во внешних каемках и постепенно уменьшается при приближении к центральным частям везикулы (см. табл.23). Остается неясным, представляют ли зоны с повышенным содержанием К2О механическую смесь селадонита и смектита или это смешанослойные образования. Во всех случаях очевидно нарастание сапонитовой составляющей в центральных бесцветных зонах везикул, в которых содержание MgO колеблется 18,3—23%. Ядра везикул, окрашенных в черный цвет, представлены соединениями, состав которых соответствует корренситу или дефектному хлориту (см. табл.23. II обр.4), П.Робинсон и др. (Robinson et al., 1982) описали везикулу с аналогичной минеральной зональностью и корренситовым составом ядра в самой нижней части комплекса, вскрытого на глубине 615 м (см. табл.23, I обр.4) В этой связи интересно отметить, что корренситоподобный состав минерала отмечается и в метасоматически замещенных оливинах, приуроченных к плутоническим телам (см. табл.21, обр.3).

Везикулы наиболее ясно иллюстрируют морфологические взаимоотношения минералов с доминирующим диоктаэдрическим селадонитовым компонентом и триоктаэдрическими слоистыми силикатами. При изучении пород в целом эти взаимоотношения значительно сложнее. Как уже отмечалось. В самих везикулах зональность также бывает значительно более сложной.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ФОРМИРОВАНИЕ НОВООБРАЗОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В БАЗАЛЬТАХ

В базальтах океанического субстрата можно выделить два типа преобразований.

Первый тип может быть назван гомогенным [Коссовская и др., 1984]. Степень этой гомогенности преобразования наиболее отчетливо проявляется в кристаллохимической идентичности слоистых силикатов, занимающих разные морфогенетические позиции в породе. Эта идентичность хорошо выдерживается

в пределах определенных пачек базальтов. Примером могут служить базальты скв. 407. В первой верхней пачке доминируют во всех занимаемых позициях сапониты, характеризующиеся высокой кристаллохимической однотипностью независимо от того, замещают ли они оливины, заполняют ли интерстиционные промежутки и выщелочные пустоты или выполняют везикулы и трещины. Во второй подстилающей пачке сапониты сменяются группой селадонит-глауконитовых минералов, также имеющих близкий состав и занимающих различные морфогенетические позиции в породе. Сохранившиеся компоненты как бы плавают в массе однотипных по составу новообразований. Первое место, часто определяющее весь облик преобразованной породы: принадлежит наиболее "податливым" и реакционноспособным оливинам. Оливины, замещенные однородной агрегатнополяризующей массой слоистых силикатов, часто могут лишь угадываться по слабо заметным кристаллографическим очертаниям первичного минерала или их положению в гломеропорфировых сростках с фенокристами плагиоклазов. Объем новообразованных минералов настолько увеличивается, а первичная форма "расползается", что могут быть приняты за раскристаллизованные стекла интерстиционных промежутков. Более очерчены позиции новообразованных минералов в везикулах и трещинах.

Кристаллохимическая однотипность сапонитов и гидратированных тальков, замещающих оливины и заполняющих везикулы, фиксируется и в разных типах базальтов скв.504, которые описали И.Ноак с соавторами [Noak et al., 1983] и Ж.Хоннорец с соавторами [Honnorez et al., 1983] (см. табл.20, обр.1, 2 рис.17). Объясняет эту гомогенность, очевидно, достаточно длительно существовавший равновесный режим проработки нагретой морской водой определенных пачек или систем потоков базальтового разреза.

Следует подчеркнуть, что химические составы сапонитов, изученных в базальтах разного возраста различных структур Атлантического и Тихого океанов, очень близки. Обращает внимание, что рассчитанные структурные формулы с высокой воспроизводимостью соответствуют стехиометрии сапонитов. Слоевой заряд в этих минералах сосредоточен только в тетраэдрах, октаэдрические катионы находятся в двухвалентном состоянии, а их сумма очень близка к 6, что соответствует числу октаэдрических позиций на элементарную ячейку слоя. С кристаллохимической точки зрения, как было показано выше, сапониты отличаются только степенью железистости и слоевым зарядом (см. рис. 17). Слоевой заряд определяется температурой и (или) щелочностью среды минералообразования, а степень железистости — составом пород или минералов-хозяев.

Второй — гетерогенный тип преобразований принципиально отличается от гомогенного пестрым, пятнистым набором и распределением новообразованных минералов, который формируется по разным структурным элементам породы. Гетерогенность минералоообразования в этом случае может быть связана, как нам представляется, с двумя причинами. Первая — относительно короткое время взаимодействия породы и раствора (нагретой морской воды), меняющего свой состав при взаимодействии с отдельными компонентами породы. Равновесные условия, обеспечивающие идентичность состава новообразований, при этом не успевают установиться. Даже такие реакционноспособные минералы, как оливины, характеризуются пестротой новообразованных фаз. В центральных частях фенокристов, имеющих более железистый состав, или, наоборот, по периферии кристаллов, т.е. в наиболее доступных контактах проникновения растворов, часто образуются темно-бурые иддингситообразные выделения смесей гидроокислов железа и глинистых минералов.

Вторая причина связана с неоднократным поступлением растворов при активизации гидротермально-тектонической деятельности. Это особенно наглядно проявляется в глубоко переработанных базальтоидах скв. 417A. Естественно, что

чем выше проницаемость таких пород, тем более они доступны неоднократному проникновению растворов. По данным изотопного анализа Н.Н. Перцев и В.Л.Русинов зафиксировали в скважинах рейсов 51—53 два этапа интенсивной гидротермальной переработки, датируемые 112-87 и 70-60 млн лет [Pertsev, Rusinov, 1980; Rusinov et al., 1980].

Расшифровка генетического механизма гетерогенных замещений очень сложна и пока не поддается однозначной интерпретации. Наиболее простая модель, доступная для детального изучения, — зональные везикулы, хотя в пределах одной и той же породы заполнение везикул различными минералами, как правило, очень разнообразно и сложно. Выше мы рассмотрели наиболее простые и типичные зональные везикулы, в которых присутствуют только минералы со слоистыми структурами, образующие от периферии к центру везикулы определенные последовательности (см. табл. 23).

Очень интересны и в известной степени уникальны везикулы, описанные П.Робинсоном [Robinson et al., 1982] в базальтах скв. 332В. Центральная часть этих везикул заполнена SO_4 -гидроталькитом с составом, в π : MgO — 36,2; Al_2O_3 — 29,3; $SO_3 - 15,3$; FeO - 3,08; $H_2O - 14,12$. Структура этого минерала образована совокупностью положительно заряженных бруситоподобных слоев состава (Mg_{1-x} × ×Al₂)ОН₂, в межслоях которых содержатся тетраздрические анионы SO₄ и молекулы Н2О. Гидроталькиты, известные как продукты изменения серпентинитов под воздействием грунтовых вод, содержат в своих межслоях анионы СО3. В океанах SO_4 -гидроталькиты были обнаружены на поверхности базальтов подводных гор Атлантики [Дриц и др., 1984; Лисицина и др., 1985; Хворова, Воронин, 1987]. Дж. Кровиссер с соавторами [Crovisier et al., 1983] показали, что гидроталькиты являются первыми продуктами, возникающими из базальтового стекла при взаимодействии с нагретой до 60° С морской водой в течение всего нескольких часов. Последующие минеральные образования, замещающие гидроталькиты при тех же температурах, но уже в течение нескольких дней, представлены слоистыми силикатами, в числе которых появляются гидратированные тальки, сапониты и серпентины.

В свете этих экспериментальных данных можно попытаться интерпретировать зональность последовательного сочетания сапонит-гидроталькита в упомянутых везикулах. Гидроталькит, по-видимому, можно рассматривать как реликт первичной минеральной фазы, которая первоначально заполняла весь объем везикулы. Это образование было связано с проникновением нагретой морской воды по трещинам или капиллярным каналам в везикулу и ее взаимодействием с окружающей массой афирового базальта. Замкнутый объем везикулы благоприятствует обогащению раствора Mg и Al с использованием SO₄ морской воды. Таким образом, создаются условия, обеспечивающие возможность синтеза SO₄-гидроталькита, заполняющего везикулу. Образование каемки сапонита, обрамляющего стенки везикулы, представляются нам более поздним процессом, когда в реакцию начинают активно вступать анионы SiO_2 , а также другие компоненты, поступающие из преобразующейся матрицы породы. Масштабы этого способа формирования сапонита могут быть гораздо более широкими и приводят к исчезновению эфемерного гидроталькита и к заполнению всего объема везикулы сапонитом. Это явление встречается довольно часто особенно в случае присутствия в базальтах обильных фенокристов легко разлагающегося оливина, или чередования их с серпентинитами, что отмечается в скв. 332В, 395 (рейсы 37.45), расположенных на западном фланге Срединно-Атлантического хребта. Очень важно, что П. Робинсону и другим [Robinson et al., 1982] удалось подметить этот начальный этап минерального преобразования базальтов, встречающийся (по-видимому, из-за нестойкости гидроталькита) достаточно редко.

Как уже отмечалось, гораздо более широко распространены везикулы, в ко-

торых внешние каемки представлены селадонит-глауконитоподобными минералами, а центральная часть занята сапонитом. Важно подчеркнуть, что не существует единой точки зрения на стадийно-временную последовательность образования селадонита и сапонитов. Одни авторы считают селадонит более ранним минералом, основываясь на его локализации на внешних поверхностях везикул. Другие полагают, что такая последовательность не является обязательной и существуют примеры более раннего образования сапонита и последующего замещения его селадонитом. Это иллюстрируется, в частности, в псевдоморфозах по кристаллам оливина, в которых сапонит остается в виде единичных реликтовых островков, а основная масса минерала замещена селадонитом [Pertsev, Boronikhin, 1983].

По нашему мнению, зональность в простых везикулах, содержащих селадонит и сапонит, может быть, подобно сапонит-гидроталькитовым везикулам, вторичной. Другими словами, в случае их одновременного присутствия сапонит может быть более ранней фазой по отношению к селадониту. Один из вероятных механизмов такой трансформации может состоять в следующем. Морская вода, содержащая свободный кислород, проникает в основную массу базальтов через систему трещин, капилляров и межзерновых контактов.

По мере перемещения воды через эту систему свободный кислород расходуется на окисление железа вдоль стенок трещин и капилляров. Этот процесс фиксируется в постоянно наблюдающихся темных окисленных галло, окаймляющих трешины, иногда имеющих причудливо-ветвистую форму, проявляющихся только при слабом увлажнении поверхности образцов. При этом ширина галло нередко в 15-20 раз превышает ширину трещин. В этих условиях начальные порции воды, достигающие везикул, уже не содержат свободного кислорода, что благоприятствует формированию сапонитов, содержащих в октаэдрах структуры наряду с Mg катионы Fe²⁺. Однако после достижения какого-то критического объема, фиксирующегося по размерам окисленных галло, поступающая в везикулы вода будет содержать свободный кислород в количествах, достаточных для окисления катионов Fe²⁺ в 2:1 слоях сапонитов в трехвалентное состояние. Возникновение избыточного положительного заряда 2:1 слоев приведет к удалению части октаздрических катионов Мg, что является как бы ПУСКОВЫМ МЕХАНИЗМОМ ДИОКТАЭДДИЗАЦИИ МИНЕДАЛА ВО ВНЕШНЕЙ КАЕМКЕ ВЕЗИКУЛ. При этом слои приобретают селадонитоподобный состав с сохранением высоких концентраций катионов Мg. Появляющийся отрицательный заряд слоев должен быть компенсирован межслоевыми катионами. Наиболее выгодным для такой структуры должен являться K, способный, в отличие от Mg, Ca, Na, необратимо фиксироваться в межслоях, обеспечивая появление селадонит-глауконитовых минералов. Поскольку существует диффузионно-капиллярная система сообщения везикулы с морской водой, она обеспечивает по мере фиксации катионов К в межслоях структуры доставку свежих порций этих катионов из морской воды путем диффузионного их поступления.

Конечно, высказанная гипотеза нуждается в более подробном обосновании и отнюдь пока не может рассматриваться как единственный способ образования селадонит-глауконитовых минералов, особенно в случае массового их развития не только в везикулах и трещинах, но и в псевдоморфозах по другим минералам. Конвергентный характер образования селадонит-глауконитовых минералов подробно рассмотрен В.А. Дрицем и А.Г. Коссовской [1986], и А.Г. Коссовской и др. [1984].

По-прежнему остается неясным вопрос об источниках К, способствующих такому интенсивному формированию калийсодержащих новообразований, начиная с палагонита, селадонит-глауконита и кончая минералами с каркасными структурами — филлипситами и калиевыми полевыми шпатами, обеспечивающими глобальное явление начальной континентализации океанической коры [Коссовская, 1982, 1984, 1987; Коссовская, Шутов, 1976, 1984].

Как уже отмечалось выше, некоторые везикулы содержат до четырех-пяти разноокрашенных каемок. После окаймляющих везикулу каемок селадонитоподобного минерала появляются каемки сапонитового состава. а в центре везикулы присутствуют темноокрашенные, иногда черные образования, представленные смешанослойными минералами сапонит-хлоритового состава (см. табл. 23). Их появление, возможно, связано с концентрированием катионов Мд. освободившихся при диоктаэдризации и селадонитизации внешних зон в центральных частях везикулы. В тех случаях, когда концентрация Мg и ОН достигает отношения 1:2, возникают условия, благоприятные для формирования бруситовых слоев между 2:1 слоями смектитов. Особенно легко этот процесс осуществляется в присутствии анионов CI [Melvel, 1980]. Важно подчеркнуть, что появление этих корренситоподобных фаз отнюдь не связано в данном случае с повышенными температурами, как это имеет место при региональном появлении корренситов, корренситоподобных минералов и хлоритов в продуктах преобразования базальтов.

Тот же механизм может позволить объяснить происхождение сложных многозональных молекул с агатовидным повторением селадонитовых, сапонитовых и рудных фаз. Это прямым образом может быть связано со сложной, многоактной историей преобразования базальтов, обусловленной интенсификацией поступления растворов при пульсационной тектоно-гидротермальной активизации пород океанического субстрата.

Наконец, нельзя не зафиксировать внимание на процессах вторичного минералообразования, протекающих в плутонических телах — силлах, дайках и мощных потоках при длительном сохранении повышенных температур. Здесь появляются как высокозарядные сапониты, так и такие минералы, как гидратированные тальки, корренситы и хлориты. Эта более высокотемпературная ассоциация СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ, ЧАСТО ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИ СОПРОВОЖДАЮЩАЯСЯ АНАЛЬЦИМОМ (сменяющим филлипсит, присутствующий в ассоциации с сапонитами), актинолитом и другими минералами, может быть связана с разными геологическими причинами. Это могут быть высокие значения теплового потока в данном регионе (скв. 481, 465, 465А и др.), повышенные температуры в более глубоких горизонтах второго слоя (скв. 504В), а также локальные сохранения высоких температур в пределах мощных потоков, даек, силлов. Таким образом, данная ассоциация не может быть однозначно связана с более глубокими горизонтами базальтового субстрата, как это, например, фиксируется в глубокой скважине Рейдъяфиорда в Западной Исландии [Mehegan et al., 1985; Robinson et al., 1982].

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОКЕАНИЧЕСКИХ САПОНИТОВ И РОДСТВЕННЫХ ИМ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Так же как и в других описанных выше случаях образования триоктаэдрических смектитов, геологические обстановки океанических базальтов, в которых формируются сапониты, относятся к системам относительно закрытого типа. Это является одной из причин, определяющих специфику условий образования сапонитов в базальтах. Действительно, в поверхностных наземных обстановках на континентальных блоках при обычном ходе интенсивного "промывного" выветривания не только по базальтоидам, но и по ультрабазитам образуются нонтрониты, так как Мg интенсивно удаляется циркулирующими водами.

По нашему мнению, образование сапонитов в продуктах преобразования океанических базальтов происходит в ходе гидротермально-гальмиролитического процесса под воздействием морской воды, проникающей по трещинам базальтоидов. Однако это не единственная точка зрения и проблема конкретизации условий формирования слоистых силикатов в рассматриваемых обстановках является остро дискуссионной. Разные авторы высказывают разные точки зрения как на диапазон температурных параметров, так и на стадии образования, начиная от дейтерических постэруптивных условий (Симанович, Степанов, 1984; Симанович и др., 1988) до гидротермально-гальмиролитических или низкотемпературного гальмиролиза [Lawrence et al., 1979]. Используется также выдвинутая М. Бассом [Bass, 1976] концепция окислительной и неокислительной стадий преобразования, связанных с конвективными ячейками [Курносов, 1986].

К наиболее убедительной относится лаконичная схема преобразований базальтов, предложенная В.Д. Шутовым [1982]. Выделенные им четыре стадии объединяются общим термином "эпигенез базальтов". Дискуссионность проблемы, связанной с условиями формирования сапонитов, во многом определяется тем, что до сих пор остается открытым вопрос о температуре, при которой они образуются и способны существовать. По-видимому, этот диапазон очень значителен.

В этой связи уместно отметить относительную устойчивость сапонитов океанических базальтов, поскольку в рассматриваемых геологических обстановках появление корренситов и Mg-хлоритов требует значительно более высоких температур, чем те, которые обычно приводятся, когда речь идет об образовании аналогичных минералов в процессах постседиментационных преобразований [Chang et al., 1986; и др.].

Вопрос о стадиях и минеральных фациях преобразования океанических базальтов также остается дискуссионным. Выделение В.Б. Курносовым [1986] смектитовой фации, или стадии в преобразовании базальтов, явилось вполне справедливым. Однако мы считаем более правильным и точным именовать эту минеральную фацию и соответствующую ей стадию преобразования океанических базальтов сапонитествующую ей стадию преобразования океанических базальтов сапонитествующими деолитами здесь являются обычно филлипситы. Следующей минеральной фракцией, свойственной более высокотемпературным условиям образования, является корренситовая фация; сопровождающими цеолитами являются анальцим, иногда натролит, отличающие океанические базальты от наземных в которых в парагенезе с корренситом обычен ломонтит [Дриц, Коссовская, 1985; Коссовская, Шутов, 1984; Mehegan et al., 1982]. Появление корренситов, как упоминалось выше, может определяться разными причинами, а не только градиентом температур, нарастающих с глубиной.

Разработка общей схемы стадийного преобразования базальтов второго слоя океанической коры требует продолжения накопления фактического материала. Для этого необходим комплексный подход с изучением не только сочетаний слоистых силикатов, на которых сейчас сосредоточено главное внимание исследователей, но и их парагенезов с другими индикаторными новообразованными минералами на общем геологическом фоне: ясном геоструктурном положении объекта исследований, петрографическом и петрохимическом составах базальтов, их текстурных типах (пиллоу, потоков, брекчий и т.п.), определяющих проницаемость пород, положении в разрезах и взаимоотношении с плутоническими телами и прослоями осадочных пород, возрасте, глубине залегания, степени гидротермально-тектонической переработки пород и др. Применительно к геокристаллохимии океанических смектитов и близким им слоистых силикатов авторы старались использовать именно подобный подход. Он оказался продуктивным и показал четкую взаимосвязь кристаллохимических характеристик триоктаэдрических слоистых силикатов с условиями их образования.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ ТРИОКТАЗДРИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ

В настоящее время известно сравнительно немного находок триоктаэдрических смектитов, степень железистости которых $K = \mathrm{Fe^{2+}}/(\mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{Mg})$ превышает 0,5—0,7. Это естественно, так как высокая концентрация относительно крупных катионов $\mathrm{Fe^{2+}}$ должна приводить к существенному латеральному несоответствию размеров тетраэдрических и октаэдрических сеток в рассматриваемой группе минералов, снять которое, по-видимому, удается лишь при относительно высокой степени замещения Si на Al или $\mathrm{Fe^{3+}}$. С генетической точки зрения можно утверждать, что $\mathrm{Fe^{2+}}$ -сапониты формируются в достаточно специфических физико-химических условиях и характеризуются исключительно низкой устойчивостью при изменении этих условий. Поэтому в ряде случаев исследователям приходится иметь дело не с исходными $\mathrm{Fe^{2+}}$ -сапонитами, а с продуктами их преобразования, вызванного главным образом окислением этих минералов.

Процессы окисления в зависимости от условий образования Fe^{2+} -сапонита протекают по-разному. В одних случаях они сопровождаются диоктаэдризацией минерала и параллельным формированием окислов железа, в других — депротонизацией гидроксильных групп. Следует подчеркнуть, что многие исследователи при изучении Fe—Mg- и Fe-смектитов ограничивались данными рентгеновского дифракционного и микрозондового анализов, без определения кристаллохимической специфики исследуемых ими смектитов. Такой подход, естественно, обеднял информацию об условиях и механизме образования этой весьма своеобразной группы минералов. Мы сочли целесообразным вначале рассмотреть некоторые методические приемы изучения высокожелезистых смектитов, чтобы затем кратко остановиться на характеристике тех геологических обстановок, при которых встречаются те или иные минеральные разновидности.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ . ИЗУЧЕНИЯ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ СМЕКТИТОВ

Проблемы, возникающие при изучении данной группы минералов сводятся к следующему. Выше упоминалось, что для расчета надежных кристаллохимических формул требуется тщательное выделение исследуемого минерала и очищение его от различных примесей. Одна из проблем состоит в том, что очень часто высокожелезистые смектиты содержат аморфные окислы, количество которых трудно оценить и от которых трудно избавиться. Применение методик В. Бирмансо и Л. Берта [Вiermans, Baert, 1977] и других часто малоэффективно из-за высокой химической чувствительности структуры рассматриваемой группы минералов. Поэтому точный расчет структурных формул не всегда возможен.

При подготовке к анализу пробы Fe^{2+} -смектита нередко происходит окисление части Fe^{2+} , вследствие чего получаемые величины соотношения FeO/Fe_2O_3 ненадежны. Наконец, состав анионного каркаса в структуре Fe^{3+} -смектитов в расчете на формульную единицу (ф.е.) может существенно отличаться от идеального $-O_{10}(OH)_2$. В смектитах, первоначально содержащих Fe^{2+} , в определенных условиях может произойти его окисление. При этом часть структурных гидроксильных групп разрушается и состав анионного каркаса существенно изменяется. Расчет кристаллохимической формулы такого минерала по методу, основывающемуся на стандартном анионном составе, дает заведомо неверные результаты. В общем случае содержание кристаллохимической формулы в значительной степени определяется методами расчета, если состав анионного каркаса либо число катионов в октаэдрических и тетраэдрических позициях реальной структуры минерала не соответствуют идеальным для данного структурного типа.

Одним из условий обоснованного расчета кристаллохимических формул $\mathrm{Fe^{3+}}$ -содержащих минералов является знание количества структурной воды. Для надежного определения его следует применять термогравиметрический анализ. При установлении содержания ОН-групп в смектитах, особенно характеризующихся преобладанием двухвалентных катионов в обменном комплексе, нельзя использовать величину $\mathrm{H_2O^+}$, полученную химическим анализом, так как температура выхода воды, гидратирующей катионы Mg,Ca,высока (200—300° C).

В.А. Дриц с соавторами [1981] предложили методику расчета кристаллохимических формул железосодержащих слоистых силикатов. основанную на использовании мёссбауэровской спектроскопии или ядерного гамма резонанса (ЯГР) и термогравиметрического анализа. Анализ ЯГР-спектра позволяет точно определить соотношение Fe₂O₃/FeO в образце, а по виду спектра сделать выводы о характере анионного окружения ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в структуре минерала. На основе данных термогравиметрического анализа определяется количество гидроксильной воды, которое, если это возможно, разделяется на части, различающиеся по температуре дегидроксилации и соответствующие в структуре ОНгруппам с разным катионным окружением. Эксперименты по определению содержания структурно-связанной воды должны проводиться в условиях, предохраняющих от окисления Fe²⁺. На основании этих дополнительных данных можно провести расчет кристаллохимической формулы по кислородному методу. Этот метод является наиболее обоснованным, так как в кристаллической СТРУКТУРЕ СМЕКТИТОВ ЧИСЛО АТОМОВ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕМЕНТАРНУЮ ЯЧЕЙКУ (ВКЛЮЧАЯ и ОН-группы), как правило, равно 22 и не зависит от изоморфных замещений и степени окисленности.

Применение описанной методики позволяет установить тонкие кристалло-химические особенности высокожелезистых смектитов и получить их надежные структурные формулы, что является совершенно необходимым при типизации рассматриваемой группы минералов. С этой точки зрения многие литературные данные по кристаллохимической специфике высокожелезистых минералов могут быть поставлены под сомнение из-за ненадежности определения величин отношения FeO к Fe_2O_3 и содержание структурно связанной воды. Для уточнения либо контроля правильности структурных формул железосодержащих смектитов можно использовать дополнительные соображения, такие как данные рентгеновского анализа, число катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Остановимся на этом вопросе более подробно.

Очень часто для Fe^{3+} -содержащих смектитов в результате расчета формул по стандартной методике на 22 заряда (на анионный каркас $O_{10}(OH)_2$ получается, что сумма октаэдрических катионов в расчете на ф.е. имеет значение, промежуточное между 2 и 3. Реальность существования такого типа Fe^{3+} -смектитов не является очевидной, хотя полностью не исключается. Рентгеновский анализ также не дает однозначного ответа на этот вопрос. Известно, что значение $d(060) \approx 1,53$ Å может свидетельствовать не только о триоктаэдричности изучаемого материала, но и быть результатом замещений Si на Fe^{3+} в тетраэдрах. Например, С.И. Ципурский с соавторами [1978] показали, что диоктаэдрические нонтрониты, имеющие состав тетраэдров $Si_{3,2}Fe^{3+}_{0,8}$ в расчете на ф.е., имеют d(060) = 1,535 Å.

Как показали исследования последних лет, среди $\mathrm{Fe^{3+}}$ -содержащих смектитов встречаются своеобразные разновидности [Дайняк и до., 1981 а, б; Симанович и др., 1986]. В их составе преобладают катионы $\mathrm{Fe^{3+}}$, что, казалось бы, позволяет отнести их к нонтронитам. Расчет кристалохимической формулы по стандартной методике на 22 заряда приводит к сумме октаэдрических катионов меньше 3, но больше 2,5 на половину содержания элементарной ячейки. Значение d(060) = 1,53+

+ 1,535 Å может свидетельствовать как о тетраферринонтроните, так и о

триоктаэдрической разновидности Fe^{3+} -сапонита. Непосредственное определение количества структурной воды и анализ ЯГР-спектра позволили выделить среди таких минералов Fe^{3+} -оксисапониты, т.е. триоктаэдрические высокожелезистые сапониты, октаэдры которых вместо Fe^{2+} содержат высокие концентрации Fe^{3+} , а зарядовая компенсация осуществляется за счет замены соответствующей части ОН на O^{2-} .

Важно подчеркнуть, что существуют богатые Fe^{3+} минералы смектитового типа, для которых сумма октаэдрических катионов > 2,5 в расчете на ф.е. является реальной. Никакие предположения не позволяют рассчитать формулы таких минералов как на ди-, так и на триоктаэдрический вариант. Они относятся к промежуточному дитриоктаэдрическому типу, т.е. к Fe^{3+} -стивенситу. При этом их анионный каркас может как соответствовать составу $O_{10}(OH_2)$ на ф.е., так и отличаться от него дефицитом протонов. Другими словами, в природе существуют Fe^{3+} -содержащие как строго триоктаэдрические (Fe^{3+} -оксисапониты), так и дитриоктаэдрические (Fe^{3+} -оксистивенситы) оксисмектиты.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИФИКА СМЕКТИТОВ, ЛОКАЛИЗОВАННЫХ В МАТРИЦЕ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ БАЗАЛЬТОВ

Смектиты — один из наиболее распространенных слоистых силикатов в эффузивных траппах, нередко слагающих от 5 до 30% объема этих пород. Они обычно локализуются в интерстициях основной массы базальтов и заполняют везикулы, при этом магматогенные компоненты пород (в массивных разновидностях базальтов) не несут следов вторичных изменений. Характерной чертой выделений, содержащих смектиты, является зональность, т.е. чередование оптически изотропных и анизотропных зон, отличающихся к тому же цветовой гаммой [Дайняк и др., 1981 а, б; Симанович и др., 1986].

Проведенные в ГИН АН СССР комплексные исследования смектитов из эффузивных базальтов Тунгусской синеклизы и Северного Тимана выявили особенность их кристаллохимического строения. В отличие от сапонитов, являющихся продуктами изменений океанических базальтов, смектиты континентальных базальтов, в том числе исследованных, отличаются значительно более высокой степенью железистости. Для них обычным является значение коэффициента $K_{Fe} > 0,5$.

Рассмотрим вначале минералогические и кристаллохимические особенности смектитов, обнаруженных в массивных крупнозернистых долеритах с пойкилофировой структурой, широко распространенной у эффузивных траппов Тунгусской синеклизы. Долериты характеризуются наличием крупных зерен пироксенов, захватывающих мелкие идиоморфные лейсты плагиоклаза. Между этими крупными кристаллами пироксенов с лейстами плагиоклаза располагается стекловатый материал, целиком замещенный смектитом и зернами рудных минералов. Из фракции 2—5 мкм центрифугированием взвеси в тяжелой жидкости был выделен мономинеральный смектит. Анализ дифрактограмм показывает, что изученный образец при различных обработках ведет себя как типичный смектит. Наличие полос двумерной дифракции на дифрактограмме неориентированного образца свидетельствует о его турбостратической структуре. Значение d(060) = =1,536 Å характеризует образец как триоктаэдрический. Химический состав до и после исправления результатов в соответствии данным метода ЯГР приведен в табл. 24.

Обращает внимание аномальное высокое содержание Fe³⁺, что, казалось бы, несовместимо с выводом о триоктаэдричности 2:1 слоев минерала. Действительно, расчет структурной формулы минерала по стандартной методике, основанной на предположении, что состав анионного каркаса на половину ячей-100

Таблица 24 Химический состав триоктаэдрического смектита из базальтов Тунгусской синеклизы

Окисел	Данные хими- ческого ана- лиза	Данные, исправ- ленные по резуль- татам ЯГР-спектро- скопии	Окисел	Данные хими- ческого ана- лиза	Данные, исправ- ленные по резуль- татам ЯГР-спектро- скопии
SiO ₂	39,70	39,70	Na ₂ O	0,34	0,34
TiO ₂	0,22	0,22	K ₂ O	0,28	0,28
Al ₂ O ₂	4,95	4,95	P_2O_5	0,08	0,08
Fe ₂ O ₃	22,88	20,86	H ₂ O+	8,97	8,97
FeO	3,21	5,23	H ₂ O	4,54	4,54
MnO	0,10	0,10	$\dot{\infty}_2$	0,16	0.16
CaO	2,37	2,37	C _{opr}	1,77	1,77
MgO	10,48	10,48	Σ	100,15	100,15

 $\kappa H = O_{10}(OH)_2$, , приводит к следующему результату:

$$K_{0.03}Na_{0.05}Ca_{0.20}(Si_{3.20}Ti_{0.01}Al_{0.47}Fe_{0.32}^{3+})_{4.00}^{0.79} \times$$

$$\times (Fe_{0,95}^{3+}Fe_{0,35}^{2+}Mg_{1,25}Mn_{0,07})_{2,62}^{0,31+}O_{10}(OH)_2.$$

Видно, что сумма октаэдрических катионов — величина, промежуточная между значениями сумм этих катионов, характерных для ди- и триоктаэдрических разновидностей соответственно. При этом октаэдрическая сетка 2:1 слоев имеет значительный избыточный положительный заряд. Хотя среди магнезиальных разновидностей смектитов известны минералы с неполным заселением катионами октаэдрических позиций, в структурной формуле данного минерала сомнительным казалось необычное для смектитов распределение зарядов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям структуры.

Определение потери веса, соответствующей содержанию ОН-групп, составило всего 1,1%. Другими словами, в структуре смектита значительно меньше ОН-групп, чем их содержится в нормальном анионном каркасе 0₁₀(ОН)₂. Надежное определение количества ОН-групп позволило получить следующую формулу минерала:

$$(K_{0,03}Na_{0,06}Ca_{0,22}Mg_{0,05})(Fe_{1,26}^{3+}Fe_{0,38}^{2+}Mg_{1,29}Mn_{0,07})_{3,00}^{1,26} \times (Si_{3,41}Al_{0,50}Fe_{0,09}^{3+})O_{10}[O_{1,36}(OH)_{0,64}] \cdot nH_2O.$$

Таким образом, данный минерал, несмотря на то, что в октаэдрах 2.1 слоев Fe^{3+} > Fe^{2+} , принадлежит к строго триоктаэдрическому, поэтому его естественно называть Fe^{3+} -оксисалонитом

Выше уже упоминалось зональное строение ложных и истинных миндалин, в которых с той или иной закономерностью чередуются изотропные и анизотропные фазы.

И.М. Симанович с соавторами [1986] провели детальное изучение смектитов и изотропных фаз в интерстициях и везикулах базальтов Северного Тимана. Оказалось, что смектиты также относятся к Fe³⁺-сапонитам. В частности, один из детально исследованных образцов характеризовался кристаллохимической формулой

$$Ca_{0,22}Na_{0,04}(Al_{0,26}Fe_{0,87}^{3+}Fe_{0,35}^{2+}Mg_{1,44}Mn_{0,02})(Si_{3,50}Al_{0,50})O_{10}[O_{0,95}(OH)_{1,05}].$$

Показательно, что изотропные фазы, входящие в состав зональных миндалин, характеризуются практически йдентичным ближним порядком в расположении атомов и сходным химическим составом, что и Fe³⁺-оксисапониты. При этом установлены два типа изотропных фаз, отличающихся физическими свойствами: стеклоподобная фаза хлорофеита и гелеподобная — гель-хлорофеита. Для объяснения этих фактов предлагается ликвационный механизм обособления расплава, обогащенного слабыми основаниями и изначально выполнявшего объемы ликвационных капель. При этом Fe³⁺-оксисапонит является продуктом непосредственной кристаллизации фемического ликванта, а хлорофеит рассматривается как переохлажденный ликвант. Естественно, что эта гипотеза нуждается в дополнительном обосновании, ее сильные и слабые стороны обсуждаются в работе И.М. Симановича и др. [1986].

$${
m Fe^{2+}}$$
—Mg САПОНИТЫ — ПРОДУКТЫ ИЗМЕНЕНИЯ: ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД

Ряд японских исследователей [Sudo, 1959; Kohyama et al., 1973] впервые описали Fe^{2+} —Мg-сапониты, т.е. сапониты, в которых концентрация катионов Fe^{2+} почти в 2 раза превышала число катионов Mg в расчете на ф.е. Характерной особенностью этих минералов является то, что поверхность свежесколотых смектитсодержащих пород имеет голубовато-зеленый цвет, который на воздухе меняется на черный или серый через 1 ч, а на коричневый — через несколько недель. В этом их принципиальное отличие от описанных выше Fe^{3+} -оксисапонитов континентальных базальтов, цвет которых не изменяется на воздухе.

Особенно широко Fe²⁺—Мg-сапониты распространены среди продуктов изменения стекловатых туфов Ойя риолитового состава, которые сформировались в Японии в процессе высокой вулканической активности в миоценовый период. Изучение шлифов показало, что глинистые минералы заполняют зональные везикулы. Внешняя и центральная части везикул резко различаются по цвету — внешняя зона имеет бледно-зеленую окраску, центральная — густую голубовато-зеленую. Применение рентгенографического, мёссбауэровского и термического методов позволило Н. Кохияме с соавторами [Коһуата et al., 1973] установить следующий состав смектитов из внешней и внутренней зон соответственно:

$$Na_{0,26}K_{0,04}Ca_{0,13}(Mg_{0,45}Fe_{0,47}^{2+}Al_{1,26})(Si_{3,83}Al_{0,17})O_{10}(OH)_2;$$

 $Na_{0,30}K_{0,02}Ca_{0,22}(Mg_{1,02}Fe_{1,99}^{2+}Al_{0,01})(Si_{3,18}Al_{0,82})O_{10}(OH)_2.$

Анализ этих формул показывает, что центральная $\dot{\mathbf{u}}$ асть везикул представлена высокозарядным $\mathrm{Fe^{2+}--Mg-ca}$ понитом, а внешняя — высокозарядным монтмориллонитом.

Как уже упоминалось, на воздухе происходит изменение цвета смектитов и вид ЯГР-спектров, уменьшаются значения параметров b (от 9,3 до 9,2 Å для Fe^{2+} Мg-сапонита и от 9,05 до 9,02 Å для высокозарядного монтмориллонита) и потери веса.

Важно подчеркнуть, что расчет кристаллохимической формулы окисленного сапонита по стандартной методике приводит к результату

$$Na_{0,27}K_{0,02}Ca_{0,20}(Mg_{0,93}Fe_{1,52}^{3+})_{4,90}(Si_{2,92}Al_{0,77}Fe_{0,31}^{3+})_{4,0}O_{10}(OH)_{2}$$

согласно которому по сумме октаздрических катионов минерал следует относить к дитриоктаздрическому, а аномально высокий тетраздрический заряд компенсируется не только межслоевыми, но и октаздрическими катионами.

Детальное изучение окисленных минералов не выявило присутствия какихлибо новых фаз, в частности окислов железа. Н. Кохияма с соавторами полагают, 102 что реакция окисления на воздухе имеет вид

$$\begin{split} &\text{Na}_{0,30}\text{K}_{0,02}\text{Ca}_{0,22}(\text{Mg}_{1,02}\text{Fe}_{1,99}^{2+}\text{Al}_{0,01})(\text{Si}_{3,18}\text{Al}_{0,82})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 1/2 \cdot \text{O}_2 \rightarrow \\ &\rightarrow \text{Na}_{0,30}\text{K}_{0,02}\text{Ca}_{0,22}(\text{Mg}_{1,02}\text{Fe}_{1,99}^{2+}\text{Al}_{0,01})(\text{Si}_{3,18}\text{Al}_{0,82})\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O}, \\ &\text{Na}_{0,26}\text{K}_{0,04}\text{Ca}_{0,13}(\text{Mg}_{0,45}\text{Fe}_{0,47}^{2+}\text{Al}_{1,26})(\text{Si}_{3,83}\text{Al}_{0,17})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 0,12 \cdot \text{O}_2 \rightarrow \\ &\rightarrow \text{Na}_{0,26}\text{K}_{0,04}\text{Ca}_{0,13}(\text{Mg}_{0,45}\text{Fe}_{0,47}^{2+}\text{Al}_{1,26})(\text{Si}_{3,83}\text{Al}_{0,17})\text{O}_{10,47}(\text{OH})_{1,53} + 0,24 \cdot \text{H}_2\text{O}. \end{split}$$

Авторы работы фактически не обсуждают причин, которые привели к возникновению зональности везикул. Здесь, по-видимому, уместно вспомнить о тех зональных везикулах, которые встречались в океанических базальтах. Их внешняя зона была представлена селадонитом, а внутренняя — Мд или Мд—Гесапонитом. Другими словами, в некоторых везикулах океанических базальтов также наблюдалось чередование внешних диоктаэдрических и внутренних триоктаэдрических фаз. Диоктаэдрические фазы в везикулах океанических и континентальных пород характеризуются чертами сходства и отличия. Сходство связано с тем, что в обоих случаях отрицательный заряд 2:1 слоев локализован в октаэдрах из-за высокого содержания двухвалентных катионов как в селадоните. так и в высокозарядном монтмориллоните. Отличия связаны, во-первых, с составом межслоевых катионов, которые содержат К в "океаническом" селадоните и Na, Ca — в "континентальном" монтмориллоните; во-вторых, с составом трехвалентных октаэдрических катионов, которые в случае селадонита представлены Fe³⁺. а в случае монтмориллонита — Al. Если бы в межслои высокозарядного монтмориллонита входили катионы К, то мог бы сформироваться лейкофиллиталюминиевый аналог селадонита. Отсутствие катионов К в одном случае и его наличие в другом, по-видимому, связано с составом растворов, под действием которых формировались слоистые силикаты: содержание К в морской воде выше, чем в "пресных" растворах.

Основное отличие сапонитов из центральных частей везикул — преобладание магнезиальных разностей в океанических везикулах и исключительно высокожелезистых — в наземных. Наконец, нельзя не отметить того, что как диоктаздрические, так и триоктаздрические смектиты из везикул туфов Ойя содержат только Fe^{2+} , тогда как в океанических везикулах, по крайней мере в селадоните, оно находится в трехвалентном состоянии.

В целом наблюдается парадоксальная ситуация: в океанических везикулах высокожелезистый слоистый силикат представлен диоктаэдрическим селадонитом с $\mathrm{Fe^{3+}}$ как основным катионом, а в наземных везикулах — сапонитом с ведущим катионом $\mathrm{Fe^{2+}}$.

ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫЕ ТРИОКТАЗ ДРИЧЕСКИЕ САПОНИТЫ ИЗ СОВРЕМЕННЫХ РУДОНОСНЫХ ОСАДКОВ КРАСНОГО МОРЯ (АТЛАНТИС II)

Д. Бадо с соавторами [Badaut et al., 1985] провели детальное изучение кристаллохимической природы смектитов, поднятых из самых верхних слоев осадков в юго-западной части бассейна Красного моря. Осадки выглядели как черная грязь с высоким содержанием Fe, при высушивании на воздухе цвет ее быстро превращался в винно-красный. Основным минералом осадка оказался Fe²⁺-сапонит. Минерал был идентифицирован с помощью комплексов различных физических методов и прежде всего благодаря использованию микродифракции электронов и энергодисперсионного анализа.

Изучение дифракционных картин позволило определить параметр $b = 9,33 \, \text{Å}$, тогда как энергодисперсионные спектры выявили в составе образца только два основных элемента — Si и Fe, в очень небольших концентрациях иногда встре-

чался Al. Детальной кристаллохимической характеристики минерала получить не удалось из-за гетерогенности фазового состава образца и его исключительно низкой устойчивости, связанной с интенсивным окислением на воздухе. Микродифракционное изучение показало, что окисленные на воздухе частицы смектита характеризовались двумя системами рефлексов hko, соответствующих параметрам b, равным 9,33 и 9,09 Å. Следовательно, в процессе окисления за счет триоктаздрической фазы формировалась диоктаздрическая — нонтронитовая. Этот результат свидетельствует о принципиальной разнице в механизмах окисления, которые наблюдались в предыдущем и данном случаях. Окисление Fe²⁺— Mg-сапонита из туфов-Ойя сопровождалось депротонизацией, а красноморский сапонит преобразовывался в нонтронит с параллельным формированием гидроокислов железа, которые локализовались по краям частиц. Механизм данной реакции, по мнению Д. Бадо с соавторами, можно представить следующим образом:

$$(Si_{4-x}Al_x)Fe_3^{2+}O_{10}(OH)_2 + 1.5 \cdot H_2O \rightarrow Si_4Fe_2^{3+}O_{10}(OH)_2 + 0.5Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 3H^+ +3e^-.$$

Следует подчеркнуть, что Дж. Бишофф [1974] не исключал возможности существования в красноморских осадках промежуточных дитриоктаэдрических сапонитов — в какой-то степени структурных аналогов $\mathrm{Fe^{3+}}$ -стивенсита. С этой точки зрения заслуживает упоминания минерал, обнаруженный в составе металлоносных осадков Красного моря в зоне разлома Атлантис- II , поднятых с глубины 2048 м. Образец разбухал как обычный смектит при насыщении этиленгликолем, но при обработке глицерином формировался лишь однослойный комплекс, о чем свидетельствовала серия базальных отражений с d(001) = 14,65 Å. Такое поведение образца характерно для высокозарядных сапонитов или низкозарядных вермикулитов. Кристаллохимическая формула минерала, рассчитанная с учетом результатов термогравиметрического анализа и емкости катионного обмена, имеет вид

$$(Al_{0,285}Fe_{0,53}^{3+}Fe_{0,08}^{2+}Mg_{1,65})_{2,545}(Si_{3,415}Al_{0,585})O_{10,7}(OH)_{1,3}(Mg_{0,255}Ca_{0,045}Na_{0,105} \times K_{0.02})^{+}.$$

Видно, что сумма октаэдрических катионов равна 5 (вместо 6, как в истинно триоктаэдрических минералах), а в анионном каркасе 35% гидроксильных групп замещены на атомы кислорода. А. Сингер и П. Штоффер [Singer, Stoffers, 1981], описавшие данный минерал, назвали его гидротермальным вермикулитом, хотя по величине слоевого заряда и поведению при обработке этиленгликолем он сходен с высокозарядными сапонитами. Гидротермальный генезис минерала подтверждается тем, что в той же зоне найдены тальк и серпентин. По-видимому, смешение горячих, насыщенных Si, Fe, Mg-растворов с придонными водами приводило к выпадению в осадок соответствующих окислов с их последующей кристаллизацией в Fe²⁺-сапонит, который затем испытывал окисление и трансформировался в описываемый минерал. Высокая концентрация Mg обеспечивалась за счет гальмиролитического разложения продуктов вулканических излияний основного состава.

Недавно С.И. Ципурский и Е.В. Голубовская [1989] исследовали комплексом физических методов высокожелезистый Fe^{2+} -сапонит, обнаруженный в составе цемента оолитовых "табачных" руд Керченского месторождения. Точный состав минерала также не удалось установить из-за весьма низкой окристаллизованности минерала и быстрого окисления структурных катионов Fe^{2+} на воздухе в течение нескольких часов. Сохранность образцов обеспечивалась помещением их в атмосферу аргона. Характерной особенностью Fe^{2+} -сапонитов из осадков Красного моря и "табачных" керченских руд является то, что в результоч

тате окисления на воздухе они испытывают твердофазное превращение в диоктаэдрический нонтронит с параллельным образованием окислов железа.

Пока остаются не ясными те причины, в силу которых одни Fe^{2+} -содержащие смектиты интенсивно окисляются на воздухе, а другие инертны к таким процессам. Вполне вероятно, что сапониты, у которых легко возникает реакция $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, сформировались в анаэробных условиях, но этого еще не достаточно для понимания причин, приводящих к их автоокислению.

Столь же сложным является вопрос, почему в одних случаях автоокисление на воздухе сопровождается диоктаэдризацией минерала с выделением гидроокислов Fe, а в других — минерал остается строго триоктаэдрическим. Наконец, предстоит получить дополнительные доказательства того, что в определенных условиях возможен непосредственный синтез Fe³⁺-оксисапонитов.

СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ Mg— Fe^{2+} -САПОНИТОВ И Fe^{3+} -ОКСИСАПОНИТОВ В ДИОКТАЭДРИЧЕСКИЕ НОНТРОНИТЫ

Возможны несколько механизмов преобразования магнезиально-железистых триоктаэдрических смектитов в диоктаэдрические нонтрониты. Один из них уже был описан как результат окисления Fe^{2+} -сапонита с выделением гидроокислов железа [Badaut et al., 1985]. Другой был установлен на примере изучения смектитов из эффузивных базальтов Тунгусской синеклизы, где было прослежено последовательное преобразование Fe^{3+} -оксисапонита до нонтронита [Симанович и др., 1986]. Соответствующий механизм преобразования можно описать как восстановление под влиянием фильтрующих вод протодефицитного анионного каркаса $O_{10+x}(OH)_{2-x}$ до $O_{10}(OH)_2$ с параллельным выносом двухвалентных катионов Mg из октаэдрической сетки 2:1 слоев. Схематично этот переход можно представить в следующем виде:

$$\begin{split} &M_x^+(\mathrm{Si}_{4-x}\mathrm{Al}_x)(\mathrm{Fe}_2^{3+}\mathrm{Mg})\mathrm{O}_{12} \to M_x^+(\mathrm{Si}_{4-x}\mathrm{Al}_x)(\mathrm{Fe}_2^{3+}+\mathrm{Mg})\mathrm{O}_{10}(\mathrm{OH})_2 \to \\ &\to M_x^+(\mathrm{Si}_{4-x}\mathrm{Al}_x)\mathrm{Fe}_2^{3+}\mathrm{O}_{10}(\mathrm{OH})_2 + \mathrm{Mg}^{2+}. \end{split}$$

Замена О на ОН приводит к уменьшению отрицательного заряда анионного каркаса, и достижение электронейтральности минерала происходит за счет диоктаэдризации 2:1 слоев.

Н. Кохияма и Т. Судо [Kohyama, Sudo, 1975] описали сходный механизм формирования, диоктаэдрического нонтронитообразного минерала за счет выветривания богатого железом сапонита. Снова предполагалось, что Fe^{2+} —Мg-сапонит, окисляясь на воздухе, трансформировался в Fe^{3+} -оксисапонит. Затем под действием поверхностных вод происходило выщелачивание ионов Mg из октаэдрических сеток с параллельной регенерацией ОН. В результате формировался минерал с исключительно низкой степенью структурного совершенства, состав которого тем не менее практически точно соответствовал составу хорошо окристаллизованных нонтронитов.

Данный механизм существенно отличается от механизма диоктаэдризации обычных триоктаэдрических слоистых силикатов, например биотита [Коссовская и др., 1963] и, вероятно, некоторых Fe²⁺-сапонитов, при котором в результате вторичных преобразований происходит переход закисного железа в окисное, сопровождающийся выносом двухвалентных октаэдрических катионов по схеме

$$\begin{split} &M_x^+(\mathrm{Si}_{4-x}\mathrm{Al}_x)(\mathrm{Fe}_2^{2+}\mathrm{Mg})\mathrm{O}_{10}(\mathrm{OH})_2 \to \{M_x^+(\mathrm{Si}_{4-x}\mathrm{Al}_x)(\mathrm{Fe}_2^{3+}\mathrm{Mg})\mathrm{O}_{10}(\mathrm{OH})_2\} \to \\ &\to M_x^+(\mathrm{Si}_{4-x}\mathrm{Al}_x)\mathrm{Fe}_2^{3+}\mathrm{O}_{10}(\mathrm{OH})_2 + \mathrm{Mg}^{2+}. \end{split}$$

Эти различия определяются спецификой кристаллохимии оксисмектитов.

РАРИТЕТНЫЕ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИЕ СМЕКТИТЫ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК

Помимо описанных выше, известны и другие условия возникновения триоктаздрических смектитов. Но эти проявления имеют либо локальный наложенный характер, либо пока недостаточно изучены и "оснащены" фактическим материалом. К таковым относятся триоктаздрические смектиты зон контактного метаморфизма и наложенной гидротермальной деятельности. Стивенситы, близкие по своему составу к идеальным, описаны А.Ф.Коржинским [1970] в скарнах магнезитового месторождения на Южном Урале. Сапониты в парагенезе с тремолитом и диопсидом описаны в районе Балларда (штат Калифорния) в трещинах гидротермально метаморфизованных доломитовых известняков. Примеры таких находок не исчерпываются вышеприведенными. Однако они представляют локальный минералогический интерес, и мы ограничиваемся лишь упоминанием о них, не входя в детали рассмотрения их распространения и генезиса, так как это не входит в круг проблем, которым посвящена данная глава.

ГЛАВА ТРЕТЪЯ

ПОРОДООВРАЗУЮЩИЕ СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ СЛЮДА-СМЕКТИТ

ОВШИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ПРОВЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ

Смещанослойными минералами называются минералы, в кристаллах которых с той или иной степенью порядка —беспорядка чередуются слои разной структуры и (или) состава. Минералы со смешанослойными структурами особенно широко распространены среди слоистых силикатов, в частности, они являются одним из основных компонентов глин. т.е. встречаются в дисперсном гидратированном состоянии. Возможность образования таких структур определяется тем обстоятельством, что двумерная периодичность 2:1 слоев и межслоев, геометрическое устройство их базальных поверхностей весьма сходны, что обусловливает легкость сосуществования силикатных слоев разного типа в пределах индивидуальных частиц. Наиболее часто в природе встречаются смешанослойные глинистые минералы, структура которых образована совокупностью 2:1 слоев, разделенных разными по природе и составу межслоевыми промежутками. Основные свойства последних не отличаются существенно от свойств межслоев соответствующих индивидуальных минералов, таких, как слюды, смектиты, хлориты и т.д. Это обстоятельство позволяет сравнительно просто устанавливать природу межслоев на основе рентгеноструктурного изучения образцов, подвергнутых различным обработкам — насыщению органическими жидкостями, обменными катионами, нагреванию и т.п. Выявление типов чередующихся компонентов в смешанослойных структурах существенно облегчается тем, что сравнительно хорошо известны высоты и состав ячеек слюдистых, хлоритовых, тальк-пирофиллитовых, а также вермикулитовых и смектитовых слоев, насыщенных разными катионами, органическими жидкостями, прокаленных при разных температурах, и т.д. [Дриц. Сахаров, 1976: Reynolds, 1980].

'Поскольку природа межслоев каждого типа в смешанослойных структурах соответствует природе межслоев в структуре того или иного индивидуального минерала, естественно предположить, что такое же соответствие будет наблюдаться и в отношении кристаллохимического строения примыкающих к ним сеток 2:1 слоев. Например, если в смешанослойном минерале содержатся межслои хлоритового типа, то это означает, что в структуре имеются положительно заряженные гидроокислые слои, к поверхности которых сверху и снизу примыкают заряженные отрицательно тетраэдрические сетки 2:1 слоев. Наоборот, тетраздрические сетки, примыкающие к монтмориллонитовым межслоям в смешанослойном минерале, как и в монтмориллоните, должны содержать минимальный отрицательный заряд. Таким образом, в смешанослойных структурах хлорит-смектит должен реализоваться полярный, неоднородный характер замещения Si на Al [Дриц. 1966], смысл которого легко уяснить из рис.19. Вместе с тем в смешанослойных структурах неоднородным может быть и состав октаздрических сеток разных 2:1 слоев за счет изоморфных замещений катионов, обусловливающих отрицательный заряд октаэдров.

Исходя из изложенного, рассмотрим смешанослойную структуру слюдасмектит (рис.20). Неправильно говорить, что в ней чередуются слюдистые и монтмориллонитовые слои, так как 2:1 слои, к которым примыкают межслои разной природы, полярны в отношении замещения Si на Al и, следовательно, отличаются от истинно слюдистых и смектитовых слоев. Прямое экспериментальное подтверждение асимметрии в распределении заряда в смешанослойных иллитсмектитах получено в работе C. Алтейнера с соавторами [Altaner et al., 1987].

Таким образом, в рассматриваемых смешанослойных структурах имеет место чередование межслоев разной структуры и состава, однако мы можем говорить о чередовании иллитовых и смектитовых слоев, если границу между слоями проводить через центры октаздров 2:1 слоев. Поэтому, с одной стороны, мы говорим, что в смешанослойном минерале иллит-смектит нет истино слюдистых и смектитовых слоев, а с другой — при характеристике этого минерала будем оперировать не совсем точными понятиями о смектитовых и слюдистых слоях. Такая же ситуация имеет место и при описании смешанослойных хлоритсмектитов, тальк-сапонитов и т.д. Однако в смешанослойном каолинит-монтмориллоните нельзя исключить возможности того, что каолинитовые и монтмориллонитовые слои, образующие структуру, будут близки по составу, свойствам и распределению заряда к соответствующим слоям каолинита и монтмориллонита. Однако этот тип минеральных образований редок.

По количеству чередующихся слоев смешанослойные минералы являются, как правило, двухкомпонентными, хотя известны находки трехкомпонентных структур типа каолинит-монтмориллонит-иллит или каолинит-монтмориллонит-разбухающий хлорит [Дриц, Сахаров, 1976].

По способу чередования слоев смешанослойные минералы делятся на несколько групп. Смешанослойные минералы со строго упорядоченным чередованием слоев имеют собственные наименования и характеризуются строгой периодичностью вдоль нормали к слоям.

Среди диоктаэдрических минералов примером упорядоченных смешано-слойных фаз являются ректорит и тарасовит, в структуре которых по закону *АВАВ*... и *АААВАААВА* соответственно чередуются слои иллитового (*А*-слои) и смектитового (*В*-слои) типа. Среди триоктаэдрических разновидностей к породообразующим относятся корренситы, в структуре которых упорядоченно по закону *АВАВ*... переслаиваются хлоритовые и сапонитовые межслои. Другая группа объединяет неупорядоченные смешанослойные структуры, в которых чередование слоев разного типа осуществляется по закону случая. К следующей группе относятся нерегулярные смешанослойные минералы, в которых переслаивание разнотипных слоев осуществляется с той или иной тенденцией к упорядоченности или сегрегации. Совершенно очевидно, что для однозначной и четкой характеристики смешанослойных минералов по способу чередования в их структурах слоев разных типов необходимы точные количественные параметры. Ниже мы рассмотрим кратко статистические модели, используемые при описании смешанослойных структур.

Большой научный и практический интерес к смешанослойным глинистым минералам обусловлен целым рядом причин. Эти минералы широко распространены в самых различных геологических обстановках верхней оболочки Земли — корах выветривания, почвах, современных осадках, породах, измененных эпигенезом, в областях гидротермальной активности, в осадочном слое океанов, в продуктах гидротермального изменения океанических базальтов и т.п. Существенным оказалось то, что разные типы смешанослойных минералов приурочены к определенным геологическим обстановкам, что имеет немаловажное значение для установления генезиса вмещающих их пород.

Однако главное, что определяет необходимость изучения смешанослойных минералов, связано с тем, что в особенностях их структуры и состава находит 108

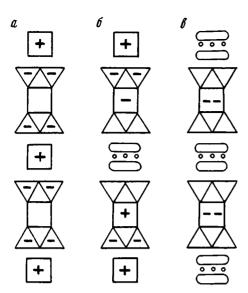


Рис. 19. Схематичное изображение распределения зарядов в слоях и межслоях в структурах хлорита (а), смешанослойного хлорит-смектита (б) и смектита (в)

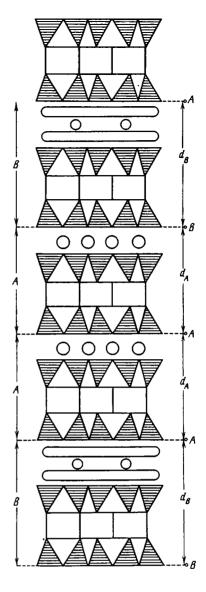


Рис.20. Схематичное изображение структуры смешанослойного кристалла, содержащего чередующиеся слои A (слюдистые) и слои B (смектитовые) с высотой в d_A и в d_B соответственно

отражение динамика изменения физико-химических условий отдельных стадий того или иного геологического процесса. Это связано с тем, что смешано-слойные минералы нередко представляют собой промежуточное звено в ряду стадийных преобразований одних слоистых силикатов в другие. Возможность такого рода трансформаций в значительной степени предопределена самой природой слоистых силикатов, у которых силы связи между атомами в пределах слоя существенно выше, чем между слоями. Поэтому межслоевые промежутки глинистых минералов (иллитов, смектитов, хлоритов и т.д.) — наиболее слабое и уязвимое звено, с которого и начинается всякое твердофазовое трансформационное превращение слоистых силикатов. Будучи наиболее чувствительными к изменению внешней среды, эти межслои могут сравнительно легко изменяться от одного структурного типа к другому без радикальной перестройки всей структуры в целом.

Для подобных процессов характерно, что они протекают не скачкообразно,

когда все межслои одного типа одновременно замещаются межслоями другого типа, а путем селективного изменения в пределах кристалла свойств других. В результате возникают серии смешанослойных фаз, отражающие все последовательные стадии той или иной трансформации. Установление на каждом этапе стадийного процесса взаимосвязей между физико-химическими и термодинамическими условиями среды, с одной стороны, и структурно-кристаллохимическими особенностями смешанослойной фазы, которая сформировалась в данных условиях, — с другой, очевидно способствовало бы использованию смешанослойных минералов как индикаторов разных стадий разнообразных геологических процессов, таких, как региональный эпигенез, степень гидротермальной проработки пород и т.д.

В то же время важно подчеркнуть, что установление направленного ряда от одного минерала к другому через серию смешанослойных фаз не обязательно является результатом твердофазовых превращений. Такой ряд всегда отражает направленные изменения физико-химических или PT условий, но смешано-слойные минералы в каждой данной обстановке могут синтезироваться из раствора или образовываться путем метасоматических реакций.

Таким образом, познание основных закономерностей изменения структурных характеристик смешанослойных минералов на всех этапах их существования в том или ином геологическом процессе должно способствовать выявлению структурного механизма, по которому осуществляются взаимные превращения минералов. В свою очередь, установление структурного механизма формирования смешанослойных минералов на фоне детального общегеологического, литологического и петрографического изучения исследуемого объекта является тем центральным звеном, опираясь на которое можно решать важные геологические проблемы. Например, смешанослойные иллит-смектиты используются при изучении термальной истории осадочных пород, особенностей цементации песчаников, путей миграции нефти и ее созревания, образования гидротермальных растворов, развития зон повышенных давлений и т.д.

Из сказанного видно, что успешное использование смешанослойных минералов для решения различных геологических задач во многом зависит от глубины и детальности выявления их тонких структурных особенностей. По этой причине прежде чем рассмотреть генетические типы разных смешанослойных минералов мы подробно остановимся на существующих в настоящее время моделях смешанослойных структур, способах их статистического описания и методах идентификации.

МОДЕЛИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

Современные взгляды на структуру глинистых смешанослойных минералов не являются однозначными и основываются на нескольких модельных представлениях. Среди них в настоящее время наиболее широко применяются статистическая модель, использующая теорию Маркова, и модель, основанная на представлении о так называемых фундаментальных частицах. Ниже мы в краткой форме рассмотрим каждую из существующих моделей, отмечая их преимущества и недостатки. Для простоты ограничим наше обсуждение двухкомпонентными смешанослойными системами, образованными чередованием слоев типа A и слоев типа B.

Модель квазигомогенной совокупности дисперсных смешанослойных частиц. Для того чтобы в рамках этой модели описать последовательность чередующихся слоев в смешанослойных микрокристаллах, используется статистический подход, развитый в теории Маркова. Наиболее подробно эта модель рассмотрена в работах В.А.Дрица и Б.А.Сахарова [1976] и В.А.Дрица [Drits, 1987 b]. Здесь мы остановимся лишь на характеристике тех 110 основных вероятностных параметров, которые нам понадобятся в дальнейшем для описания смешанослойных образований. Важной характеристикой порядка—беспорядка в наложении последовательных слоев в этой модели является так называемый фактор ближнего порядка S. Этот фактор отображает число предшествующих слоев, от которых зависит вероятность появления конечного слоя данной природы. Чем выше значение фактора S, тем выше тенденция к упорядоченному чередованию слоев разного типа при их одинаковой концентрации в образце.

Случаю S=0 соответствует полностью неупорядоченное переслаивание, т.е. вероятность встретить слой данного типа в любом месте кристалла не зависит от соседей, а определяется только концентрацией слоев данного типа. Если вероятность встретить в кристалле слой какого-либо типа зависит от одного предшествующего слоя, то S=1. Простейшим примером, иллюстрирующим зависимость появления одного типа слоя от предшествующего, является структура, в которой слои A и B чередуются по закону ABABAB. Если вероятность появления слоя данного типа зависит от природы двух предшествующих слоев, то S=2 и т.д. Очевидно, например, что в слоевой последовательности AABAAB... появлению слоя B предшествует пара слоев A и , следовательно, S=2. Естественно, что приведенные выше примеры не исчерпывают всего многообразия смешанослойных структур при фиксированном S. Каждому данному значению S соответствует определенный набор вероятностных параметров, необходимый и достаточный, чтобы определить вероятность появления любой наперед заданной последовательности слоев.

Чтобы описать двухкомпонентную систему в случае S=0, достаточно знать вероятности встречаемости слоев типа $A(W_A)$ и слоев типа $B(W_B)$. При этом $W_A+W_B=1$. В этих условиях вероятность встретить в кристалле конкретную последовательность, например из трех слоев AAB, равна произведению вероятностей встретить каждый тип слоя в этой последовательности, т.е. $W_A^2W_B$.

В смешанослойных структурах с S=1 коэффициенты W_A и W_B определяют соотношение слоев разного типа, но не учитывают их взаимное расположение в кристалле с учетом влияния ближайшего соседа на вероятность появления следующего слоя. Обозначим через $P_{ik}(l,k=A,B)$ коэффициенты, характеризующие условную вероятность того, что слои типа k следует за слоями типа i в произвольном, но заранее выбранном вдоль нормали к слоям направлении. При чередовании слоев A и B имеем четыре различных значения P_{ik} : P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , P_{BB} . В теории вероятности эти коэффициенты носят название условных вероятностей, поскольку их величина определяется условием того, какой тип слоя в заданном направлении следует за слоем A (или B). Важно не путать условные вероятностные параметры P_{ik} с вероятностью W_{ik} встречаемости пары слоев ik. Эти параметры в модели с S=1 связаны соотношениями

$$W_{AA} = W_A P_{AA}, W_{AB} = W_A P_{AB}, W_{BA} = W_B P_{BA}, W_{BB} = W_B P_{BB}.$$

Нетрудно также доказать справедливость следующих соотношений:

$$W_{A}+W_{B}=1$$
; $P_{AA}+P_{AB}=1$; $P_{BB}+P_{BA}=1$; $W_{AB}=W_{BA}$.

В этих условиях для характеристики смешанослойных структур с S=1 достаточно определить только два независимых коэффициента, например W_A и P_{BB} (при условии, что $W_A > W_B$). Остальные коэффициенты легко определяются из формул

$$W_B = 1 - W_A; P_{BA} = 1 - P_{BB}; P_{AB} = \frac{1 - W_A}{W_A} P_{BA}; P_{AA} = 1 - P_{AB}.$$

Вероятность встретить в смешанослойном кристалле с S=1 конкретную последовательность слоев, например AABAB, равна $W_AP_{AA}P_{AB}P_{BA}P_{AB}$.

Особого рассмотрения заслуживают часто встречающиеся в природе смешанослойные структуры с S=1 и максимально возможной при данном S степенью упорядоченности в чередовании слоев. При $W_A>W_B$ (мы всегда можем обозначить буквой A преобладающий тип слоя) для таких структур коэффициент $P_{BB}=0$. Это означает, что в структурах с максимально возможной степенью упорядоченности при S=1 и $W_A>W_B$ запрещены пары смежных слоев B. При $W_A=W_B$ существует лишь одна слоевая последовательность, удовлетворяющая этому условию, а именно ABABAB.... При $W_A>W_B$ для каждого данного W_A таких последовательностей будет достаточно много. Например, в смешанослойной структуре с $W_A=2/3$ и $P_{BB}=0$ в индивидуальном микрокристалле окажутся разрешенными субпоследовательности типа ABAB, AABAAB, ABAABAABA и т.д. Важно подчеркнуть, что для характеристики смешанослойных структур с S=1 и максимально возможной степенью упорядоченности достаточно знать лишь один параметр W_A (если $W_A>W_B$), так как

$$W_B=1-W_A$$
; $P_{BB}=0$, $P_{BA}=1$, $P_{AB}=W_B/W_A$, $P_{AA}=(W_A-W_B)/W_A$.

Для того, чтобы наглядно представить характер чередования слоев в смешанослойных структурах с $S=1, W_A>W_B$ и $P_{BB}=0$, можно выбрать в качестве компонентов не индивидуальные слои A и B, а слоевую пару AB и слой A в пропорциях, которые бы сохраняли исходные значения W_A и W_B . Если теперь рассмотреть случайное переслаивание в одном заданном направлении пар AB и слоев A, то нетрудно заметить, что среди разнообразных сочетаний слоев разного типа будут отсутствовать пары слоев BB, т.е. будет выполняться основное условие для максимально возможной степени упорядоченности слоев разного типа при S=1.

В случае S=2 положение произвольного слоя зависит от природы двух предшествующих слоев. По этой причине для описания чередования слоев в двухкомпонентной системе наряду с коэффициентами W_i и P_{ik} вводятся коэффициенты $P_{ikl}(i, k, l=A, B)$, т.е. P_{AAA} , P_{AAB} , P_{ABA} , P_{ABB} , P_{BAA} , P_{BAB} , P_{BBA} , и P_{BBB} , которые характеризуют условие того, что слой A (или B) следует в выбранном направлении за парами слоев АА, АВ, ВА и ВВ. Из всего многообразия смешанослойных структур с S=2 мы выделим лишь структуры с $W_A \ge 0.67$ и максимально возможной степенью упорядоченности в чередовании слоев разного типа. Для таких структур нулевые значения должны иметь как P_{BB} , так и P_{BAB} . Если в структурах с S=1 и максимально возможной упорядоченностью два слоя B не встречаются рядом, но могли быть отделены одним слоем A (т.е. разрешались сочетанием BAB), то в рамках моделей с S=2 два слоя B должны быть разделены по меньшей мере двумя слоями A. В этих условиях слоевую последовательность в кристаллах с $S=2,W_A>2/3$ и $P_{RAR}=0$ можно представить как результат полностью неупорядоченного чередования троек слоев ААВ с одиночными слоями А. Нетрудно заметить, что в результате такого переслаивания возникнут лишь субпоследовательности BAⁿB с n≥2. Вновь для характеристики всех возможных смешанослойных структур с $S=2, W_A>2/3$ и максимально возможным порядком в чередовании слоев достаточно знать лишь величину $W_{\mathtt{A}}$ [Дриц. Сахаров, 1976].

Для смешанослойных структур, у которых слои разного типа чередуются с S=3, будут справедливы все соотношения между коэффициентом для моделей с S=2. Кроме того, вводятся коэффициенты $P_{iklm}(i, k, l, m=AB)$, обозначающие вероятности найти в кристалле слой m при условии, что он следует в заданном направлении за тройкой слоев ikl. Для двухкомпонентной структуры с S=3 общее 112

число вероятностных параметров равно 30, из них восемь являются независимыми [Дриц, Сахаров, 1976]. Их число уменьшается до одной W_A в случае структур с максимально возможной степенью порядка. При S=3, $W_A>0.75$, $P_{BB}=0$, $P_{BAB}=0$ таким структурам соответствует $P_{BAAB}=0$. В моделях с S=3 и $W_A=0.75$ чередование слоев с максимально возможной степенью порядка можно представить как результат полностью неупорядоченного чередования четверок слоев AAAB с одиночными слоями A.

Одной из характерных особенностей природных смешанослойных минералов является то, что они, как правило, встречаются в тонкодисперсном состоянии. Для них установлено, что толщина областей когерентного рассеяния, т.е. областей, в которых 2:1 слои строго параллельны друг другу, колеблется от десятка до первых сотен ангстрем. Это значит, что эти области состоят из пяти-десяти слоев. В дальнейшем условимся считать синонимами кристаллы и области когерентного рассеяния, а их агрегаты называть частицами. Применение описанной выше статистической модели к высокодисперсным смешанослойным минералам приводит к выводу, что их порошковые образцы представляют собой статистически взвешенную физическую смесь кристаллов, отличающиеся друг от друга не только способом чередования слоев разного сорта, но и содержанием этих слоев. Другими словами, образец смешанослойного минерала является гетерогенным в том смысле, что состоит из смеси кристаллов разного состава [Drits, 1987b]. Это очень важное обстоятельство, значение которого до сих пор по достоинству не оценено. Степень гетерогенности состава кристаллов в смешанослойном образце является функцией общего числа слоев N в каждом кристалле, среднего содержания слоев A и B в образце, способа чередования слоев разного типа. Характер изменения степени гетерогенности кристаллов в зависимости от этих факторов в форме гистограмм показан на рис.21.

Если N=5, S=0, $W_A=60$ % (рис.22), смешанослойный образец будет содержать кристаллы, имеющие все возможные составы. Среди них 8% кристалов образованы только слоями A и 1% — только слоями B, и, таким образом, не являются смешанослойными. Максимальная доля кристаллов (35%) имеет состав A^3B^2 . слоев A и B в образце (A^nB^m) соответствующий среднему содержанию соответствует кристаллу, содержащему nA слоев и mB слоев независимо от конкретного способа их распределения в кристалле, N=n+m). Увеличение концентрации слоев A до 80% при S=0 (см. рис.21) увеличивает долю кристаллов, состоящих только из слоев А. до 32%. Степень гетерогенности образца уменьшается из-за уменьшения концентрации кристалов с составом A^2B^3 и AB^4 . Лоугими словами, в данном случае мы имеем физическую смесь кристаллов. среди которых у третьей части отсутствует эффект смешанослойности, поскольку они состоят лишь из слоев одного сорта, а у оставшихся смешанослойных кристаллов достаточно широко варьирует соотношение слоев A и B.

Если теперь наложить ограничение на характер чередования разнотипных слоев, запретив, например, пары BB, то степень гомогенности образца при прочих равных условиях (N=5, $W_A=60$ %, $P_{BB}=0$) увеличится (см. рис.21) за счет роста (65%) доли кристаллов, имеющих состав A^3B^2 . Увеличение числа слоев в кристалле до 10 (см. рис.21) при S=0 и $W_A=60$ % приводит к уменьшению степени гетерогенности по сравнению с N=5, но не очень резкой. В данном случае содержание кристаллов, имеющих состав A^6B^4 (т.е. с отношением слоев A и B, равным $W_A:W_B$) составляет всего 25%, а оставшиеся 75% распределены среди кристаллов других составов. Если N=10, $W_A=60$ %, $P_{BB}=0$ и S=1 (см. рис.21), кристаллы имеющие $N_B>N_A$ должны быть исключены из рассмотрения. Как результат, степень однородности образца увеличивается, хотя концентрация кристаллов, имеющих состав A^6B^4 , все еще меньше 50%. Увеличение W_A до 80% и S

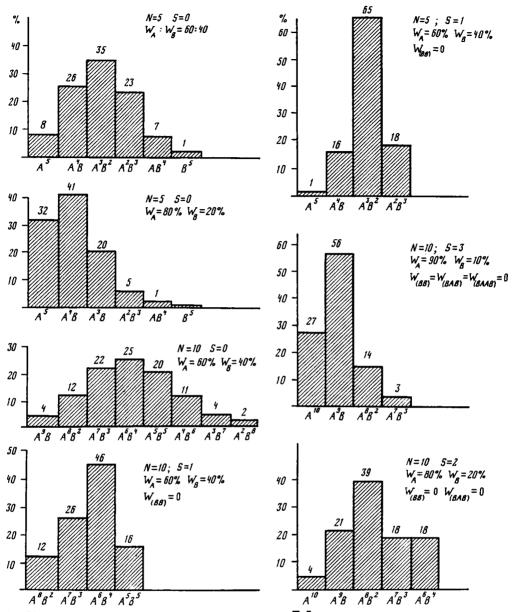


Рис.21. Распределение состава когерентных доменов (A^mB^n) в квазигомогенных смешанослойных образцах в зависимости от общего числа слоев кристалла, концентрации слоев разного типа W_A, W_B и способа их чередования S

до 2 (см. рис.21) приводит к дальнейшему уменьшению степени гетерогенности благодаря исчезновению A^5B^5 кристаллов. Уменьшение общей гетерогенности сопровождается, однако, ростом кристалликов, состоящих только из слоев A. Если W_A =90%, S=3 и реализуется максимально возможная упорядоченность, то 27% из общего количества кристаллов не являются смешанослойными и состоят из слоев A.

Таким образом, в рамках обсуждаемой модели гетерогенность порошкового

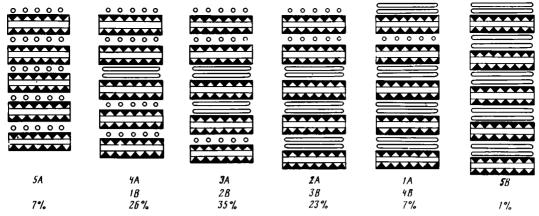


Рис.22. Распределение процентного содержания смешанослойных кристаллов разного состава, образованных слоями A и B, при N=5, S=0, $W_A=60$ π , $W_R=40$ π

смешанослойного образца определяется как гетерогенностью состава кристалликов (разное отношение A:B), так и неодинаковым распределением разного типа слоев в кристаллах данного состава (например, кристалл A^2B может быть AAB или ABA). Важно помнить, что в состав природных смешанослойных образцов входят не только смешанослойные кристаллы, но и кристаллы, состоящие из слоев одного типа.

Описанная выше модель называется квазигомогенной, потому что структура и состав совокупности смешанослойных кристаллов может быть однозначно охарактеризована небольшим числом вероятностных параметров [Дриц, Сахаров, 1976: Drits, 1987b].

В заключение отметим, что в смешанослойном образце степень гетерогенности в составе кристаллов будет такой же, как степень гетерогенности частиц только в том случае, если их толщины будут одинаковыми. Если же суммарное число слоев в частицах смешанослойного порошкового образца много больше, чем в областях когерентного рассеяния, то степень гетерогенности состава частиц может быть много меньше, чем состава кристалликов.

Модель смешанослойных образцов с гомогенным составом частиц. Наряду с квазигомогенными можно представить смешанослойные порошковые системы, состоящие из частиц одинакового или почти одинакового состава, которые отличаются лишь способом взаимного расположения слоев. Такие модели называются гомогенными. В работах А.Плансона с соавторами [Plancon et al., 1983] и В.А.Дрица с соавторами [1984] разработан математический формализм, позволяющий в рамках гомогенных смешанослойных систем вычислять вероятности встречаемости различных слоевых субпоследовательностей.

В настоящее время трудно однозначно ответить на вопрос, в какой степени гомогенные смешанослойные фазы распространены среди природных образований.

Модель фундаментальных частиц. В.Мак-Харди с соавторами [McHardy et al., 1982] нашли, что, согласно рентгеновским данным, аутигенный волокнистый иллит из пор песчаников в действительности является иллит-смектитом с $W_{\text{см}}=20\%$. Для того же образца с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено, что планковидные частицы иллита имеют толщину в 30Å, т.е. состоят из трех 2:1 слоев. Эти авторы предположили, что исследованный ими образец в действительности не является смешанослойным, а состоит из планкообразных кристаллов истинного иллита, состоящих из очень

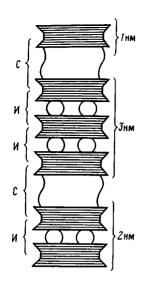


Рис.23. Схематичное изображение смешанослойной структуры иллитсмектит согласно модели фундаментальных частиц (справа) и квазигомогенной модели (слева)

С — смектитовые слои: И — илитовые слои

небольшого числа иллитовых слоев. Эти частицы при осаждении из раствора налагаются своими базальными плоскостями (001) друг на друга при приготовлении образца. Если допустить, что пространство между внешними поверхностями каждой пары "слипшихся" частиц обладает свойствами смектита, то эффект смешанослойности является следствием препарирования образца.

П.Надо с соавторами [Nadeau et al., 1984a, б; 1985] решили проверить эту идею путем систематического сравнения средней толщины частиц в природных смешанослойных иллит-смектитах, которая определялась с помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Исследованные образцы иллит-смектита отличались содержанием иллитовых и смектитовых слоев и способом их чередования. Во всех случаях оказалось, что частицы

по электронно-микроскопическим данным много тоньше областей когерентного рассеяния (ОКР), которые определялись по данным рентгеновской дифракции. В последнем случае толщины ОКР обычно составляли первые сотни ангстрем, тогда как согласно ПЭМ толщина кристаллов равнялась первым десяткам ангстрем. Более того, выявилась определенная зависимость между толщиной частиц, наблюдаемых в электронном микроскопе, с одной стороны, и концентрацией иллитовых и смектитовых слоев и фактором S в исследованных образцах другой. Так, при исследовании мономинерального монтмориллонита и сапонита средняя толщина частиц, определенная с помощью ПЭМ, равнялась 10А. В случае ректоритоподобного смешанослойного иллитсмектита с $W_{\text{ил}} = W_{\text{см}}$ и S=1 с четко выраженной тенденцией к упорядоченному чередованию иллитовых и смектитовых слоев средняя толщина наблюдаемых частиц равнялась 20Å. При исследовании иллит-смектитов с S=2 и тенденцией к порядку наиболее часто встречаются частицы толщиной в 30Å, хотя выявлялись, но с меньшей вероятностью, и частицы толщиной в 20, 40, 50Å и т.д.

Важно отметить, что для приготовления препаратов П.Надо с соавторами использовали исключительно сильно разбавленную суспензию с предварительным насыщением исследуемых глин катионами Na или Li, так как только в этих условиях они могли наблюдать описанные выше эффекты.

Основываясь на полученных результатах, П.Надо с соавторами [Nadeau et al., 1984a, 6; 1985] пришли к выводу, что формирование смешанослойных образований является результатом физического слипания по плоскости (001) фундаментальных частиц, поскольку, по их мнению, свойства промежутков между внешними поверхностями такие же, как у смектитов. В случае смешанослойных иллитсмектитов фундаментальными частицами являются частицы, состоящие из n слоев, между которыми распределено (n-1) иллитовых межслоев, заполненных катионами K. Высота таких частиц равна приблизительно n-10Å. Если n=2, то фундаментальная частица высотой в 20 Å состоит из двух 2:1 слоев, соединенных калийсодержащим межслоевым промежутком. Если такие фундаментальные частицы уложить друг над другом и предположить, что межслоевое пространство между ними будет обладать способностью к разбуханию, как в смектитах, то получим структуру ректорита. Наложение фундаментальных частиц с n>2 приве-

дет к образованию смешанослойных иллит-смектитов с $S \ge 2$ и высокой тенденцией к упорядоченности.

Очевидно, что в рамках этой теории смешанослойность не является исходным структурным состоянием минералов, а возникает в результате обработки образца в перирод его подготовки для рентгеновских исследований. При этом определенный набор толщин фундаментальных частиц обеспечивает возникновение упорядоченности в смешанослойных образованиях, альтернативное тому, которое было дано выше для квазигомогенных моделей с высокой тенденцией к порядку. В простейших случаях совокупность фундаментальных частиц с преимущественной толщиной в 30Å должна привести к иллит-смектитам с S=2, а толщиной в 40Å — к иллит-смектитам с S=3 и максимально возможной степенью порядка. На рис 23 показано соотношение между двумя описанными теориями. Слева дано изображение смешанослойного кристалла в классическом его представлении, как совокупности 2:1 слоев, разделенных иллитовыми и смектитовыми межслоями. Справа тот же кристалл представлен как совокупность фундаментальных частиц.

Теория фундаментальных частиц привлекла внимание широкого круга исследователей, поскольку казалось, что ее появление обеспечит более глубокое понимание как особенностей поведения разбухающих глин во время транспортировки и осаждения, так и статуса смешанослойных минералов.

В литературе последних лет появились работы, как поддерживающие выводы, вытекающие из теории фундаментальных частиц (Eberl et al., 1987; Inoue et al., 1987; Nadeau et al., 1984a, б; Ahn, Peacor, 1986; и др.], так и критикующие их [Mackinnon, 1987; Bell, 1986; Klimentidis, Mackinnon, 1986]. Наиболее аргументированные доводы в пользу представлений о смешанослойных минералах как квазигетерогенной совокупности реальных смешанослойных частиц, отличающихся друг от друга составом и способом чередования слоев разного типа, содержатся в работе К.Бетке и С.Алтейнера (Bethke, Altaner, 1986; Altaner, Bethke, 1988). Они показали, что различия между описываемыми моделями являются кажущимися. Их аргументы мы рассмотрим в разделе, посвященном механизму образования смешанослойных иллит-смектитов.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОВЕННОСТЕЙ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ

Существует широкий комплекс различных физических и химических методов изучения структуры и кристаллохимии смешанослойных минералов, таких, как мокрый химический анализ, высоколокальные методы определения химического состава индивидуальных частиц, оценка емкости катионного обмена, растровая электронная микроскопия и др. Однако основным методом изучения структурных характеристик смешанослойных минералов является рентгеноструктурный анализ. С его помощью получают сведения о природе чередующихся слоев, их числе, концентрации, способе чередования и т.д. В последние годы особое место в арсенале современных методов изучения смешанослойных минералов заняла просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ЭМВР) благодаря которой удается непосредственно наблюдать те последовательности из разнотипных слоев, которые существуют в исследуемых объектах. Ниже мы кратко рассмотрим возможности и ограничения рентгеновских и электронномикроскопических методов применительно к структурному анализу рассматриваемых минералов.

Основное отличие нерегулярных и неупорядоченных смешанослойных минералов от обычных кристаллических веществ состоит в том, что они не имеют

периода повторяемости вдоль нормали к слоям. По этой причине дифракционные картины смешанослойных минералов регистрируются в виде нецелочисленной серии базальных отражений, значения межплоскостных расстояний которых являются кажущимися, так как их величины не соответствуют реальным межплоскостным расстояниям в кристаллах анализируемых структур. Исключительное разнообразие дифракционных картин от смешанослойных минералов обусловлено не только тем, что в природных соединениях встречается достаточно большое число комбинаций разных типов слоев, но и тем, что положение, интенсивность и профиль базальных рефлексов зависят от таких факторов, как концентрация и способ чередования разнотипных слоев, толщины областей когерентного рассеяния, их распределения по толщинам и многих других факторов.

В этих условиях традиционные методы рентгеновской диагностики оказались неприемлемыми. Поэтому для расшифровки содержащейся в дифрактограммах информации о типе переслаивающихся компонентов, их относительном содержании и законе чередования в исследуемых смешанослойных структурах потребовалась разработка теории дифракции рентгеновских лучей от дефектных кристаллов с одномерным беспорядком и приемов ее практического применения. В настоящее время существуют два подхода к интерпретации экспериментальных дифрактограмм. Один из них является прямым и использует метод Фурье-преобразования, с помощью которого структурную характеристику исследуемого объекта (значения $S, W_{i}, W_{ik}, W_{ikl}$ и т.д.) можно получить на основании измеренных значений межплоскостных расстояний и интенсивности базальных отражений [MacEwan, 1956; Дьяконов, 1961]. Примеры расшифровок дифрактограмм от различных смешанослойных минералов прямым методом содержатся в работах Ю.С. Дьяконова [1977]. Несмотря на простоту применения. этот подход содержит в себе как существенные теоретические ограничения, так и ряд трудностей, возникающих при его практическом использовании. Детальный критический разбор ограничений прямых методов Д.Мак Юэна и Ю.С. Дьяконова содержится соотвественно в работах Р. Рейнольдса [Reynolds, 1980] и Б.С.Сахарова с соавторами [1989].

В последние два десятилетия интенсивно развиваются непрямые методы анализа дифракционных картин от смешанослойных минералов [Reynolds, 1980; Reynolds, Hower, 1970; Дриц, Сахаров, 1976; Сахаров и др., 1982a; Plancon et al., 1983]. Эти методы позволяют рассчитывать дифракционные кривые от любых наперед заданных смешанослойных структур и сравнивать профиль этих кривых с распределением интенсивностей базальных отражений, зарегистрированных на экспериментальных дифрактограммах. Основное преимущество непрямых методов в том, что с их помощью можно провести систематическое и целенаправленное изучение дифракционных эффектов от всех теоретически возможных структурных моделей. Такой подход позволяет проследить как тот или иной параметр, который характеризует конкретную структурную особенность смешанослойного минерала (например, концентрация и толщина чередующихся слоев, характер их переслаивания, толщина ОКР и их распределение по толщинам и т.д.), влияет на положение, интенсивность и профиль базальных отражений.

Важно также, что мы имеем возможность предсказывать дифракционные эффекты от любых смешанослойных моделей, прежде чем те или иные структурные разновидности будут найдены в природе.

Систематический анализ полученных описанным выше способом результатов позволил сформулировать дифракционные критерии, которые широко используются для структурного анализа самых разнообразных смешанослойных минералов [Дриц, Сахаров, 1976; Reynolds, 1980; Дьяконов, 1983]. Вместе с тем необходимо иметь в виду, что успешное применение непрямых методов требует того, чтобы исходные структурные модели были в максимально возможной степени

адекватны реальным структурам. Выполнение этого требования является достаточно сложной задачей, так как даже в условиях правильного выбора модели для ее характеристики надо знать очень большое число разных параметров, многие из которых можно определить лишь методом проб и ошибок [Drits, 1987b]. Несмотря на отмеченные сложности, непрямые методы в настоящее время стали основным средством структурного анализа смешанослойных минералов [Reynolds, 1980; Środoń, 1980, 1984; Eberl et al., 1987; Дриц, Сахаров, 1976].

В последние годы все более широко и успешно для изучения смешанослойных минералов применяется высокоразрешающая электронная микроскопия в комбинации с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Сочетание этих методов позволяет получать информацию о химическом составе и структуре объектов диаметром всего в 200Å. Высокоразрешающая электронная микроскопия в оптимальных экспериментальных условиях позволяет получать конкретное распределение слоев с разрешением структурных деталей порядка 3Å. С помощью энергодисперсионной приставки, вмонтированной в современные электронные микроскопы, определяется элементный состав исследуемого микроучастка. Отметим, что изучение одновременно химических, морфологических и дифракционных характеристик микрообъекта составляет предмет аналитической электронной микроскопии (АЭМ), Фактически с появлением этих методов достигнут качественно новый уровень не только в познании тончайших кристаллохимических особенностей сложных высокодисперсных, в том числе смешанослойных минералов, но главным образом в выявлении механизма их образования и преобразования.

Для получения электронно-микроскопического изображения готовят очень тонкий препарат (толщиной 100—500Å) таким образом, чтобы базальные плоскости (001) слоистых частиц исследуемого образца располагались перпендикулярно поверхности подложки и параллельно падающему пучку электронов. При оптимальных условиях фокусировки на изображении наблюдается полосчатый контраст, т.е. система из чередующихся параллельно друг другу светлых и темных полос, расстояния между которыми соответствуют межслоевым расстояниям в анализируемом микроучастке препарата.

В качестве примера на рис.24 приведено изображение полосчатого контраста от участка кристалла, в котором пакеты каолинита переслаиваются со слоями иллита. Каолинитовые пакеты характеризуются системой полос, расстояние между которыми равны 7Å, т.е. соответствуют периоду повторяемости этого минерала вдоль нормали к слоям. Иллитовые слои проявляются в виде полос, отстоящих друг от друга на расстоянии 10Å, соответствующих высоте иллитовых слоев. На рис.25 помещен энергодисперсионный спектр, полученный от площади, показанной на рис.24. Анализ таких спектров позволяет определять химический состав микрообъектов. В данном случае, как и следовало ожидать, исследуемый участок в соответствии с составом каолинитовых и иллитовых минералов содержал в качестве основных элементов Si и Al, а в виде примеси — К и Fe.

При изучении смешанослойных минералов метод ЭМВР встречается с рядом серьезных проблем. Главная из них связана с необходимостью получения тонких, хорошо ориентированных препаратов, в которых методы утонения не внесли деформационных искажений исходной текстуры. Выполнить это требование достаточно сложно, так как, чтобы применить методы ультрамикротомирования или ионного травления для получения тонкого препарата, надо предварительно пропитать образец специальной смолой, чтобы достигнуть необходимой его твердости. Проблема приготовления образцов становится особенно сложной в случае смешанослойных минералов, содержащих смектитовые слои; в условиях вакуума электронного микроскопа образцы могут полностью терять межслоевую воду. В этом случае на изображении невозможно

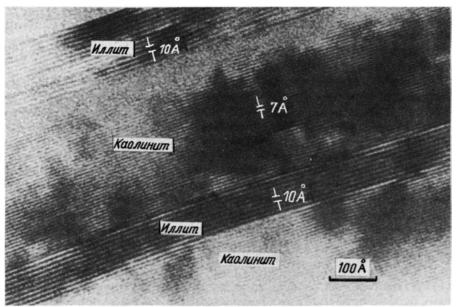


Рис. 24. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение чередующихся пакетов иллита и каолинита [Ahn, Peacor, 1987]

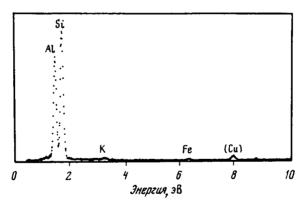


Рис. 25. Энергодисперсионный спектр с площади, показанной на рис. 24
Появление К-пика обусловлено наличием тонких пакетов иллитов [Ahn, Peacor, 1987]

отличить иллитовые слои от смектитовых. Для того чтобы индивидуализировать смектитовые слои, некоторые авторы обрабатывают исследуемые образцы гидрохлоритом додециламина [Klimentidis, Mackinnon, 1986], поскольку смектиты после такой обработки имеют периодичность в 16Å и не сжимаются в условиях электронно-микроскопического эксперимента.

В целом методы ЭМВР и АЭМ лишь делают первые шаги в отношении изучения смешанослойных минералов, и в ближайшие годы следует ожидать, что они внесут новый существенный вклад в разработку проблем, связанных с генезисом и механизмом формирования этой весьма своеобразной группы минеральных образований.

ДИОКТАЭДРИЧЕСКИЕ СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ СЛЮДА-СМЕКТИТ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Одним из основных компонентов глин разного генезиса являются диоктаэдрические смешанослойные слюда-смектиты. Например, смешанослойные образования с чередующимися иллитовыми, монтмориллонитовыми или бейделлитовыми слоями обычно входят в состав большинства осадочных пород и являются одними из чувствительных глинистых индикаторов катагенетического преобразования пород. Смешанослойные иллит-смектиты слагают так называемые К-бентониты, они широко распространены также в околорудных гидротермальных измененных породах близповерхностных полиметаллических месторождений. Высокожелезистые смешанослойные глауконит-нонтрониты наряду с собственно глауконитами слагают современные и древние отложения континентальных склонов и шельфов. Своеобразные селадонит-нонтронитовые образования обнаружены в современных металлоносных осадках рифтовых зон морей и океанов.

Ниже мы последовательно рассмотрим генетические типы диоктаэдрических смешанослойных слюда-смектитов, которые встречаются в следующих геологических обстановках: 1) в породах, измененных региональным эпигенезом с нормальным и аномально высоким температурным градиентом в относительно закрытых и открытых системах; 2) в гидротермально измененных околорудных породах; 3) в древних эпиморских отложениях; 4) в современных рудоносных осадках рифтовых областей морей и океанов; 5) в осадочных породах, не измененных эпигенезом; 6) в вулканических прослоях эвапоритовых комплексов.

В отличие от смектитов, слюд и хлоритов, у которых индикаторные характеристики запечатлены прежде всего в вариациях их химического состава, в политипном разнообразии, дефектах упаковки, характере распределения катионов, смешанослойные минералы слюда-смектит разного генезиса отличаются друг от друга прежде всего концентрацией слоев разного типа, способом их чередования и механизмом образования. В этих условиях важнейшей предварительной задачей генетической типизации смешанослойных слюда-смектитов является проведение их структурного анализа.

Мы уже упоминали о прямом методе фурье-преобразования, предложенном Ю.С. Дьяконовым [1961], который успешно применял его при изучении смешанослойных иллит-смектитов [Дьяконов, Волостных, 1979]. Однако этот метод имеет ряд теоретических и методических ограничений [Сахаров и др.,1989] и, кроме того, при его практическом применении возникают проблемы. Например, это метод сложно использовать, если дифрактограмма смешанослойной фазы содержит недостаточное число базальных отражений или если смешанослойная фаза находится в смеси с другими минералами и базальные рефлексы разных фаз перекрываются.

Другой путь состоит в том, чтобы для исследуемого смешанослойного образца получить максимально возможное соответствие между рассчитанными и экспериментальными дифрактограммами, содержащими базальные отражения. Структурные параметры, при которых такое соответствие достигнуто, можно считать адекватно описывающими структуру анализируемых минералов [Дриц, Сахаров, 1976]. В качестве примера на рис.26 приведены экспериментальная и рассчитанная дифракционные кривые для смешанослойной фазы глауконитнонтронит, насыщенной этиленгликолем. Расчет проводится при следующих параметрах:S=0, W_{гл}=40X, W_H=60X, d_{(001)_{гл}}=10Å, d_{(001)_к}=16,9Å.

Чаще авторы удовлетворяются полуколичественным совпадением экспериментального и моделированного профилей, но при этом сопоставление проводится для одной и той же смешанослойной фазы, подвергнутой нескольким обработкам

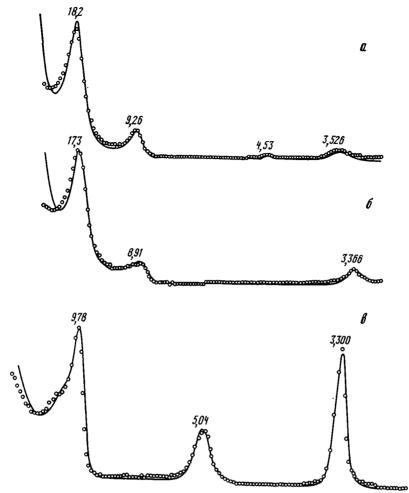


Рис.26. Сравнение рассчитанных и экспериментальных дифракционных кривых для смешанослойных минералов

a— глауконит-нонтронит, насыщенный глицерином; δ — глауконит-нонтронит, насыщенный этилен-гликолем; a— смешанослойный иллит-смектит, насыщенный этилен-гликолем (пояснение см. в тексте)

(насыщению этиленгликолем, глицерином, катионами Mg и т.п.). Во всех случаях необходимо получить соответствие в положении максимумов на сравниваемых дифракционных кривых [Reynolds, Hower, 1970; Дриц, Сахаров, 1976].

Оба подхода являются достаточно трудоемкими и требуют использования соответствующих программ на ЭВМ. Поэтому в практике нашел более широкое применение другой способ определения структурных характеристик рассматриваемых минералов. Он состоит в том, что ряд авторов [В.А.Дриц, Б.А.Сахаров, 1976; Reynolds, 1980; Srodon, 1980, 1981, 1984; Watanabe, 1981] провели систематический расчет дифракционных кривых для диоктаэдрических смешанослойных слюда-смектитов для всех возможных структурных моделей, отличающихся значениями S, $W_{\text{с.л.}}$, $W_{\text{с.м.}}$, P_{ik} , P_{ik} , и т.д.

На основании этих данных они сформулировали дифракционные критерии, с помощью которых можно без предварительных расчетов устанавливать наличие 122 в образце смешанослойных фаз: иллит-смектит, глауконит-нонтронит, лейкофиллит-монтмориллонит и т.п. Более того, предложен ряд графических способов определения типов слоев, их концентрации и способа чередования. Рекомендуется во всех методах основываться на данных дифрактограмм, полученных от ориентированных препаратов, насышенных этиленгликолем. Связано это требование с тем, что в естественном состоянии высота смектитовых слоев варьирует в широких пределах, так как зависит от влажности, типа межслоевых катионов. заряда 2:1 слоев и других факторов. Насыщение образца этиленгликолем стабилизирует высоту смектитовых слоев обычно до 16.9Å. Следует, однако. иметь в виду, что это значение также может изменяться в определенных пределах, поскольку Я.Шродон (Środoń, 1980) показал, что период повторяемости диоктаэдрических смектитов в зависимости от их состава может варьировать от 16,6 до 17,3Å. По-видимому, значения 16,6—16,7Å более характерны для нонтронитовых минералов. Еще одно преимущество изучения образцов, насыщенных этиленгликолем, состоит в том, что на их дифрактограммах становятся более интенсивными рефлексы высоких порядков. При изучении слюда-смектитов полезно анализировать дифрактограммы, полученные от ориентированных препаратов, насыщенных глицерином, так как в этом случае также происходит стабилизация высот смектитовых слоев, равных 17.8Å. Однако при этом следует помнить, что относительно высокозарядные 2:1 слои могут образовывать с молекулами глицерина однослойный комплекс с высотой смектитового слоя в 14Å. Таким образом, после обработки препарата глицерином в микрокристаллах смешанослойной фазы слюда-смектит могут чередоваться три расстояния в 10, 14 и 17,8 А.

К осложняющим обстоятельствам относится и то, что высота слюдистых слоев так же зависит от состава как 2:1 слоев, так и межслоевых катионов. Так, высота калийсодержащих иллитов и лейкофиллитов имеет высоты 9,97 и 9,86Å соответственно.

Прямую идентификацию смешанослойных фаз затрудняет также малая толщина микрокристаллов, которые обычно в среднем содержат всего пять-десять слоев. Кроме того, соответствие между экспериментальными и рассчитанными дифракционными кривыми от слюды-смектита достигается при условии, что в образце имеет место распределение кристаллов по толщинам, которые варьируют в интервале 1-8 или 1-14 слоев. Значение этого обстоятельства состоит в том, что при столь малых толщинах микрокристаллов происходит смещение рефлексов из их "истинных" положений, что нарушает целочисленность базальных отражений даже при отсутствии смешанослойности. Этот эффект нередко наблюдается в случае смектитов, насыщенных этиленгликолем, на дифрактограммах которых часто наблюдаются небольшие, но систематические отклонения от целочисленности, обусловленные смещениями рефлексов в область малых углов, степень которых растет с уменьшением угла θ . В.А.Дриц и Б.А.Сахаров [1976] описали критерии, позволяющие различать нарушения целочисленности, связанные с малой толщиной ОКР или эффектом смешанослойности.

Прежде чем перейть к рассмотрению конкретных приемов количественной обработки дифрактограмм от смешанослойных слюда-смектитов, подчеркнем следующие три существенных обстоятельства.

1. При идентификации мономинеральных смектитов и смешанослойных слюдасмектитов важно помнить, что наличие 17Å (в случае с этиленгликолем) или 18Å (в случае с глицерином) отражения еще не есть свидетельство присутствия в образце мономинерального смектита, так как аналогичный рефлекс характерен и для смешанослойных слюда-смектитов, у которых смектитовые слои преобладают над слюдистыми ($W_{\rm CM} > W_{\rm CR}$).

2.Опыт изучения смешанослойных слюда-смектитов свидетельствует о том,

что неупорядоченное чередование разнотипных слоев (S=0) может иметь место в широком интервале значения $W_{\rm cn}$ и $W_{\rm cm}$, для смешанослойных фаз со значениями S=1 характерны следующие концентрации слюдистых слоев: $W_{\rm cn} > 50\%$ (S=1); $W_{\rm cn} > 67\%$ (S=2); $W_{\rm cn} > 75\%$ (S=3).

Более того, во многих случаях у смешанослойных слюда-смектитов с $S \ge 1$ реализуется тенденция к максимально возможному порядку в чередовании слюдистых и смектитовых слоев.

3. На рис. 27 приведены четыре дифракционные кривые, рассчитанные для смешанослойных структур иллит-смектит, имеющих одно и тоже содержание иллитовых ($W_{\text{нл}}$ =80%) и смектитовых ($W_{\text{см}}$ =20%) слоев, но которые чередуются с максимально возможной степенью порядка при $S_{\rm c}$ равном 0, 1, 2 и 3. Высоты слюдистых и иллитовых слоев принимались равным 10 и 16,86Å, а толщины ОКР от одного до десяти слоев встречались с равной вероятностью. Сравнение этих кривых показывает, что основные отличия смешанослойных иллит-смектитов с разной степенью упорядоченности (т.е. с разными S) проявляется на дифрактограммах главным образом во взаимном расположении малоугловых рефлексов. Чем выше S, тем при данном $W_{ extbf{u}\pi}$: $W_{ extbf{cm}}$ уменьшается расстояние между двумя первыми малоугловыми рефлексами и увеличивается между вторым и третьим. Этот факт впервые отметили В.А.Дриц и Б.А.Сахаров при анализе графических изображений миграции узлов обратной решетки для иллит-смектитов с $W_{
m w}>75\%$ и S=1, 2 и 3 [1976, рис.62]. В более наглядном виде способ распознавания характера чередования иллитовых и смектитовых слоев предложил Т.Ватанабе [Watanabe. 1981]. Смысл его подхода легко уяснить из графика, показанного на рис.28. По оси ординат отложена разница $\Delta \theta$ между угловыми положениями θ_1 и θ_2 первых двух малоугловых рефлексов ($\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$), а по оси абсцисс — между угловыми положениями второго и третьего (θ_3) рефлексов, т.е. $\Delta\theta = \theta_3 - \theta_2$.

Значения $\theta_1.\theta_2$ и θ_3 определялись из дифракционных кривых, рассчитанных для иллит-смектитов, содержащих молекул этиленгликоля в межслоях, характеризуемых при данном S максимально возможной степенью упорядоченности. Они были нанесены на график для разных S и $W_{\text{н.л.}}W_{\text{см.}}$.

Измерение угловых расстояний между первыми тремя рефлексами на экспериментальной дифрактограмме позволяет с помощью данного графика оценить значение фактора S, характеризующего степень ближнего порядка в чередовании иллитовых и смектитовых слоев в исследованном иллит-смектите.

Следующая задача состоит в том, чтобы более точно определить концентрации чередующихся слоев и в ряде случаев оценить степень гетерогенности образца, в частности выявить смеси дискретного иллита и иллит-смектита.

Один из методов определения концентрации слюдистых и смектитовых слоев описан В.А.Дрицем и Б.А.Сахаровым [1976], которые для этой цели использовали прямоугольники, каждый из которых содержит миграционные кривые для данного значения S. На левой вертикальной стороне прямоугольников отмечены содержания слюдистых, а на правой — смектитовых слоев. На верхней горизонтальной стороне всех прямоугольников нанесены положения узлов обратной решетки слюды lr с l=1, 2, 3, 4, 5 и $r=1/d_{(001)}$, где $d_{(001)}$ зависит от состава и равняется 10Å для иллита и 9.86Å для лейкофиллита. На нижней горизонтальной стороне прямоугольников, построенных для S=0, 1, 2 и 3, отложены узлы обратной решетки смектита, ректорита (S=1), в структуре которого слои разного типа чередуются по закону ABAB, гипотетической структуры AABAAB (S=2) и тарасовита (S=3), в котором переслаивание осуществляется по закону AAABAAAB(здесь буква A соответствует слюдистым, а буква B — смектитовым слоям). Если принять высоту иллитовых слоев равной 10Å, а смектитовых — 16,9Å, то периодичность в прямом пространстве для указанных выше структур равна 16,9, 26.9. 36.9 и 46.9Å соответственно. Узлы обратной решетки располагаются друг от

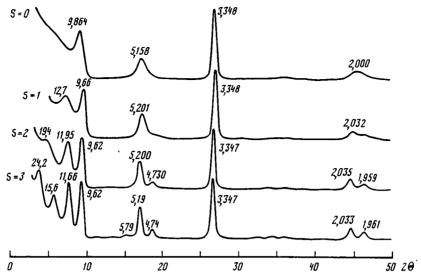


Рис.27. Рассчитанные дифракционные картины для смешанослойных структур иллит-смектит с разными значениями S (S=0,1,3) при идентичном содержании $W_{\rm M,N}=80\,\rm X$, $W_{\rm CM}=20\,\rm X$

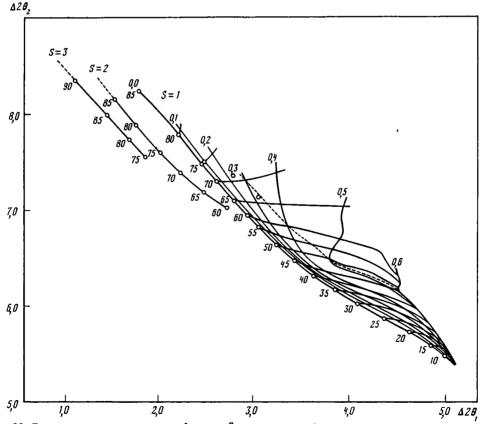


Рис.28. Диаграмма для определения фактора S и концентраций иллитовых и смектитовых слоев в смешанослойных структурах с разными значениями фактора S [Watanabe, 1981]

Цифры соответствуют содержанию иллитовых слоев (пояснения см. в тексте)

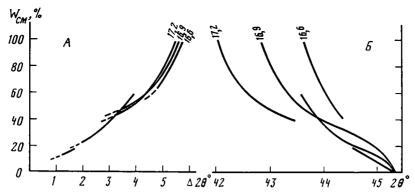


Рис.29. График для определения $W_{\rm CM}$, основанный на измерении углового расстояния Δ 20 между рефлексами в области 42—46° 20°. Эти рефлексы используются для оценки высоты смектитовых слоев (в Å), содержащих молекулы этилен-гликоля [Środoń, 1980]

друга на расстояниях, равных для прямоугольников с S=0, 1, 2 и 3 соответственно l/16,9; l/26,9; l/36,9 и l/46,9Å $^{-1}$, где l — целые числа, равные 1, 2, 3, и т.д.

Миграционные кривые в каждом из рассматриваемых прямоугольников отображают перемещение базальных отражений в зависимости от $W_{\rm HJ}$: $W_{\rm CM}$ при данном S. Если эти прямоугольники перенести на прозрачные транспаранты и совместить так, чтобы совпадали значения $W_{\rm HJ}$, то станет видно, что положение некоторых рефлексов почти нечувствительно к изменению ближнего порядка в чередовании разнотипных слоев и зависит только от их концентрации. Число и положение других рефлексов, напротив, очень чувствительно к характеру распределения иллитовых и смектитовых слоев.

Практическое использование прямоугольников состоит в следующем. В принятом масштабе на горизонтальной полоске бумеги отмечают положения базальных отражений, наблюдаемых на дифрактограмме исследуемого смешанослойного минерала, которые в обратном пространстве определяются значениями $1/d_i$, где d_i — межплоскостное расстояние i=го базального рефлекса (i — номер рефлекса от начала дифрактограммы). Перемещая эту полоску сверху вниз вдоль прямоугольника, находят такое ее положение, при котором точки пересечения этой прямой с миграционными линиями прямоугольника будут максимально близки к отметкам экспериментальных базальных отражений. По этому положению определяется $W_{\rm HI}$. Для выбора нужного прямоугольника следует иметь в виду, что при S=0 и $W_{\rm CM}$ > $W_{\rm CI}$ на дифрактограмме образца, насыщенного этиленгликолем, присутствует малоугловой рефлекс с d \approx 17Å.

Я. Шродон [Środoń, 1980, 1981, 1984] описал несколько методов, позволяющих с помощью различных графиков определять структурные характеристики в частном, но практически важном случае смешанослойных иллит-смектитов, насыщенных этиленгликолем. Задача состояла в том, чтобы точно оценивать концентрации разбухающих слоев с учетом возможных вариаций в их высоте, исключив при этом влияние малой толщины микрокристаллов или ОКР. Один из способов основан на использовании графика, помещенного на рис. 29. У смешанослойных иллит-смектитов, особенно при относительно высоких $W_{\rm см}$, в области углов рассеяния 2 θ , равные 42—48°, наблюдаются два рефлекса в положении 2 θ_1 и 2 θ_2 , угловые расстояния между которыми $\Delta 2\theta_1 = 2(\theta_2 - \theta_1)$ не зависят существенно ни от высоты разбухающих слоев, содержащих молекулы этиленгликоля, ни от толщины области когерентного рассеяния. В этих

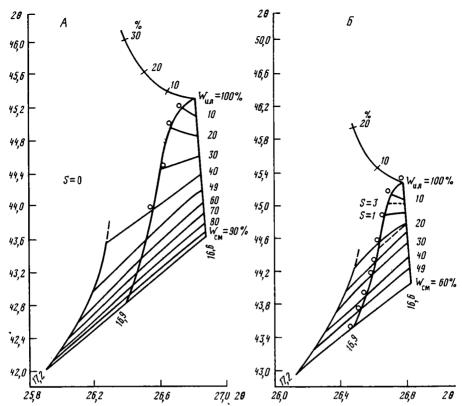


Рис.30. Графики для определения отношения $W_{\rm HJ}:W_{\rm CM}$. Слева показаны: A — кривые для S=0, B — кривые для S>1 [Srodoń, 1980]

условиях с помощью графика на рис. 29 нетрудно определить как значения $W_{\rm CM}$, так и высоту смектитовых слоев. Этот метод позволяет оценивать $W_{\rm CM}$ с точностью до 1-2%. Его недостаток в том, что требуется анализировать рефлексы, которые отличаются очень низкими интенсивностями и практически на наблюдаются в случае полиминеральных образцов, а также для смешанослойных глауконит-нонтронитов и селадонит-тетракремнийнонтронитов. При отсутствии описанной выше пары рефлексов Я. Шродон рекомендует использовать графики, приведенные на рис. 30, A для иллит-смектитов с S=0 и на рис. 30, B для иллит-смектитов с S=1. При их построении учитывались возможности существования разной высоты разбухающих слоев и вариации толщин ОКР.

При интерпретации смешанослойных иллит-смектитов, у которых $W_{\rm ил}>W_{\rm см}$, дополнительные проблемы возникают, когда они находятся в смеси с дискретным иллитом и образуют гетерогенные, а не квазигомогенные смеси частиц разного состава (гетерогенные потому, что невозможно описать небольшим набором вероятностных параметров). Этот вопрос детально рассмотрел Я. Шродон [Srodon, 1984] путем анализа дифрактограмм от искусственных смесей иллита и иллит-смектита, а также путем моделизации дифракционных кривых с помощью их расчета на ЭВМ. Согласно его рекомендациям, требуется определить содержание смектитовых слоев, одновременно используя графики на рис. 29 и 30. Если определенные таким образом значения $W_{\rm cm}$ совпадают, то мы имеем дело с мономинеральным иллит-смектитом, если нет, то в образце кроме иллит-

смектита присутствует дискретный иллит. Недостатком описанных выше приемов является то, что их нельзя применять в случае смешанослойных слюдасмектитов, у которых толщина слюдистых слоев не равна 9.97+10.0 Å.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ВЫСОКОАЛЮМИНИЕВЫХ К-СОДЕРЖАЩИХ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СЛЮДА-СМЕКТИТОВ

Высокоалюминиевые К-содержащие слюда-смектиты - один из наиболее обычных фаз глинистой составляющей осадочных пород континентальных блоков и, в частности, пород, подвергнутых региональному эпигенезу и контактному метаморфизму (Шутов и др., 1971; Hower et al., 1976; Eberl, 1874). Другая область распространения иллит-смектитов связана с гидротермально измененными породами близповерхностных рудных месторождений [Inoe, Utada, 1973]. Смешанослойный иллит-смектит составляет основную массу К-бентонитов, широко распространенных, в частности, в силурийских и среднеордовикских отложениях Прибалтики и на юго-западе Швеции [Bystrom, 1954], в ордовикских Северной Америки [Altaner et al., 1987]. отложениях Своеобразные высокоалюминиевые смешанослойные лейкофиллит-смектитовые минералы были обнаружены в пепловых прослоях соленосных отложений купола Индер (Прикаспийская впадина) [Соколова и др., 1978]. Ниже мы рассмотрим особенности смешанослойных слюда-смектитов в перечисленных геологических обстановках.

ДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ИЛЛИТ-СМЕКТИТОВ В ПРОЦЕССЕ ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Многочисленные исследования разных авторов показали, что процесс всегда сопровождается одной общей погружения осадочных пород закономерностью. Она состоит в том, что по мере увеличения глубины погружения осадочных пород в глинистых сланцах и цементе песчаников происходит смешанослойных иллит-смектитов. изменение состава сопровождающееся увеличением содержания иллитовых слоев и обычно повышением степени упорядоченности в их распределении. Эта закономерность подтверждена статистикой, основанной на анализе огромного фактического материала, который был получен при изучении разрезов разных формаций в разных регионах мира и отображал постепенное исчезновение смектитового компонента при переходе от более молодых и(или) менее погруженных отложений к более древним образованиям и(или) породам, погруженным на значительные глубины.

Исследования многих авторов [Burst, 1959; Шутов, 1962; Коссовская и др., 1963; Карпова, 1972; Шутов и др., 1971; Perry, Hower, 1970; Hower et al., 1976; и др.] убедительно показали, что при постседиментационном преобразовании пород происходит стадийное изменение смектит -> смешанослойная фаза иллитсмектит -> иллит или гидрослюда. Вначале казалось, что этот процесс является термодинамически равновесным и основным фактором, ответственным за структурные изменения иллит-смектита, является температура. предполагалось, что по однажды найденной зависимости между числом разбухающих температурой степень слоев И можно оценивать постседиментационных изменений пород на основе этой зависимости.

Внимание к смешанослойным иллит-смектитам особенно возросло после того, как Дж. Берст [Burst, 1959, 1969] и М. Пауэрс [Powers, 1967] пытались связать изменения смешанослойных иллит-смектитов с цементацией песчаников и миграцией нефти и газа. Однако вскоре выяснилось, что скорость реакции преобразования иллит-смектита в иллит зависит не только от температуры, но и

от многих других факторов (геотермального градиента, возраста породы, состава флюидов, состава обломочных минералов и т.п.). Стало очевидным, что для успешного использования иллит-смектитов как индикаторов термальной истории пород необходимо более подробно изучить: 1) характер изменения структурных особенностей иллит-смектитов с глубиной погружения в породах разного возраста и геотермического градиента, отличающихся составом растворов, исходным обломочным материалом и т.д.; 2) установить механизм структурных преобразований смектита в иллит на разных стадиях регионального эпигенеза. Одной из первых работ, в которой основное внимание было сконцентрировано на изучении динамики и механизма структурных преобразований монтмориллонита в иллит при региональном эпигенезе, была работа В.Д. Шутова, В.А. Дрица и Б.А. Сахарова [Shutov et al., 1969].

исследования были монтмориллонитовые образовавшиеся по основной массе кислых пирокластических пород, слагающих серию обособленных прослоев (около 20 прослоев мощностью от нескольких сантиметров до первых метров) в мощном (свыше 4 км) разрезе угленосной формации карбонового возраста (C_1 — C_3) Карагандинского бассейна (Казахстан). В.Д. Шутов [1962] дал детальное литолого-петрографическое описание разреза. Прослои пирокластического материала распределены более или равномерно (рис. 31) и обладают одинаковым или близким составом исходного вещестьа. Их породообразующая часть сложена обломками кислого стекла, плагиоклаза 15-25 И крупными пластинами Монтмориллонит развивался по кислому стеклу непосредственно вслед за отложением пирокластического материала. Среди акцессорных минералов характерен апатит, наполненный мельчайшими кристаллами гематита. По мере перехода от верхних прослоев к нижним наблюдаются признаки эпигенетической пререработки структур пирокластических пород. Они выражаются в появлении вторичного текстурирования основной витрокластической массы. степень которого возрастает с глубиной залегания породы.

Уникальность данного объекта состоит в том, что в нем исходно однородный состав всех прослоев сочетается с их направленным вторичным изменением по мере перехода от верхних слоев к нижним, которые не подверглись каким-либо тектоническим нарушениям. Эти обстоятельства позволяют рассматривать современный состав всей серии пирокластических прослоев как совокупность отдельных стадий их постседиментационного преобразования в процессе погружения пород в более глубокие зоны земной коры. Естественно, что и глинистые минералы, возникшие непосредственно вслед за накоплением пирокластического материала и претерпевшие вместе с ним глубинное преобразование, фиксируют отдельные стадии на пути постепенной слюдизации смектита.

Лля исследования было выбрано шесть образцов, характеризующих все основные стадии постседиментационного преобразования смектита. Из указанных образцов была выделена коллоидная фракция, которая насыщалась последовательно Na и органическими жидкостями. Анализ дифрактограмм позволил установить основные закономерности структурных превращений в процессе иллитизации исходного смектита. Стадийное преобразование смектита в иллит осуществляется через серию смешанослойных фаз с уменьшающимся содержанием разбухающих слоев на фоне постепенно повышающихся температур в условиях непрерывного взаимодействия монтмориллонита и смешанослойных фаз с катионами К, постоянный подток которого осуществляется за счет разрушения биотита, являющегося одним из породообразующих компонентов исходного пирокластического вещества. Стадийное изменение смектита происходило в основном за счет внутренних ресурсов породы и носило, таким образом, характер изохимического автоэпигенетического процесса. Наиболее 129 9. 3ak. 642

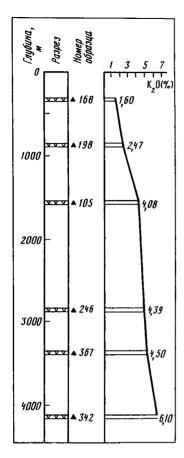


Рис.31. Схематичное изображение возрастания с глубиной концентрации К в образцах постседиментационно-измененных смектитов, содержащихся в пирокластических прослоях в разрезе угленосной формации Караганды

существенный результат проведенных дований состоял в том, что было установлено закономерное изменение В степени беспорядка в распределении иллитовых и смектитовых слоев по мере увеличения глубины погружения породы. Уже на глубине в 400 м содержание неразбухающих слоев достигает 30-35%, они практически полностью неупорядоченно чередуются со смектитовыми слоями. На глубине погружения породы 900 м содержание иллитовых слоев увеличивается до 45-50%, их чередование со смектитовыми слоями еще не имеет четко выраженной тенденции к попеременному чередованию иллитовых (слои А) и смектитовых (слои В) слоев, но наличие "сверхрефлекса" с d=35 Å свидетельствует о появлении зародышей "ректоритоподобной" фазы. Этим зародышам соответствуют тонкие зоны с последовательностью слоев ВВ1ВВ1..., обозначают смектитовые слои с двух- и однослойным глицериновым комплексом в межслоях и соответственно высотами, равными 17,8 и 14,2 Å. Появление последних обусловлено большим, по сравнению с слоями 18 Å. содержанием К в межслоях. На этой стадии запрещенными оказались пары слоев типа AA и AB_1 .

Завершающая стадия в ряду смектит-ректорит реализовались на глубине 1600 м (см. рис. 31). В обр. 168 чередование слоев по закону АВАВ с периодом в 28Å становится основным мотивом в строении минералов. На этой стадии запрещенными оказались сочетания AA, BB и BB_1 , но изредка встречаются субпоследовательности AB_1A .. Последующие стадии иллитизиции на глубинах от 2,8 до 4,2 км протекали путем последовательного замещения смектитовых слоев на иллитовые с сохранением четко выраженной тенденции к упорядоченному их переслаиванию. В целом структурный механизм преобразования смектита в иллит эти авторы представляли следующим образом. На первом этапе происходит заполнение смектитовых межслоев катионами К с формированием слюдоподобных межслоевых промежутков, в которых петли тетраздрических сеток смежных слоев находятся на одной нормали. Особенность трансформации такова, что образование двух смежных иллитовых межслоев энергетически невыгодно. Возможно, это связано с тем, что возникновение иллитового изменяет ориентировку ОН-связей внутренних гидроксилов в к данному межслою 2:1 слоях и препятствует закреплению катионов К в смежных межслоевых промежутках. Существенно, что такой характер формирования иллитовых слоев проходит красной нитью через все стадии иллитизации смектита.

Следующим этапом в ходе стадийного преобразования смектита является появление B_1 слоев, образующих однослойный комплекс с молекулами глицерина. Они представляют промежуточный этап формирования ректоритовой фазы, которая образуется по схеме $BBBB \dots \to BB_1BB_1 \to BABA \dots$ Ректоритовая 130

фаза является промежуточной стадией и не случайно, что одновременно с ее формированием создаются предпосылки для дальнейшего ее преобразования. Они выражаются в замещении слоев B на B_1 в ректоритовой последовательности, т.е. в появлении сочетаний типа $ABAB_1AB$. Пакеты с повышенным содержанием K служат "затравочным материалом", из которого затем образуются сочетания AAA. Дальнейшее развитие этого процесса приводило K формированию смешанослойной фазы иллит-смектита с преобладающим содержанием иллитовых слоев (W_{ND} =80%).

На основании проведенного выше экспериментального материала авторы заключили, что установленную динамику твердофазовой стадийной иллитизации смектита можно рассматривать как универсальную схему. Ведущим или "пусковым" механизмом стадийного формирования иллитовых слоев является закономерное вхождение катиона К в смектитовую матрицу. В свою очередь, присутствие К наводило на более глубокие структурные изменения минералов. связанные с увеличением степени замешения Si на Al в тетраэдрических сетках. примыкающих к иллитовым межслоям. Повышение температуры способствовало покрытию энергетических затрат, необходимых для частичного разрыва тетраэдрических связей, связанных с процессами замещения Si на Al. Авторы показали, что источником Al и K являлись калиевые полевые шпаты и биотиты, испытавшие эпигенетическое растворение. Следует подчеркнуть, что В.Д. Шутов С СОАВТОРАМИ ОТМЕЧАЛИ УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ РАССМОТРЕННОЙ СХЕМЫ ПОДСЕДИментационного преобразования глинистого вещества. Тем не менее они считали. что разные скорости течения этого процесса в природе могут настолько сократить или растянуть время прохождения отдельных стадий, что сам процесс потеряет видимость стадийного преобразования.

Крупный вклад в разработку проблемы постседиментационного изменения глинистых минералов и прежде всего смешанослойных иллит-смектитов сделали Дж. Хауер с соавторами [Hower et al., 1976]. Они подчеркнули, что интерес к данной проблеме обусловлен тем, что связанные с региональным эпигенезом минеральные преобразования помогут объяснить: 1) разницу в минералогическом составе древних (особенно предмиоценовых) и более молодых глинистых сланцев и современных осадков; б) происхождение в глубоко погруженных сланцах высоких флюидных давлений и возможную роль этих флюидов в "выдавливании" сформировавшихся диагенетически углеводородных соединений из сланцев в соответствующие резервуары; 3) роль, которую может играть поверхность глинистых минералов, подвергнутых эпигенезу, в качестве при реакции обезуглероживания и созревания, преобразуют обломочный органический материал в углеводороды.

В качестве объектов исследования Дж. Хауер с соавторами выбрали скважину (скв. 6, CWRU, Gulf Coast), вскрывшую на глубине до 6000 м породы олигоценмиоценового возраста в зал. Коуст (штат Техас, США). Своей задачей они ставили изучение минералогических и химических изменений вещества с глубиной погружения пород, а также анализ изменений изотопного состава кислорода и данных К/Аг-возрастных определений. В отличие от описанного выше Карагандинского бассейна, где было достоверно установлено, что исходные минералогические и химические составы всех образцов одинаковы и все изменения с глубиной являются результатом минералогических реакций, при изучении скважин зал. Коуст следовало иметь в виду, что минералогические вариации могут быть простым следствием изменения во времени состава обломочного материала, который поставлялся в бассейн седиментации. Однако, как отмечалось выше, превращение смектита в иллит через серию иллитсмектитовых фаз свойственно региональному эпигенезу независимо от возраста пород. Например, в глинистых сланцах зал. Коуст иллитизация смектита

наблюдалась для пород от пленстоценового до эоценового [Perry, Hower, 1970; Burst, 1969] возраста.

Столь же определенно можно утверждать, что процесс последовательной иллитизации иллит-смектита с глубиной не связан с источником обломочного материала, но является прежде всего следствием погружения пород. С помощью рентгеновской дифракции был изучен стратиграфический разрез в интервале глубин от 1250 до 5500 м с выделением различных размерных фракций: <0,1 мкм; 0,1—0,5; 0,5—2; 2—10; 10 мкм. Основные изменения минералогического состава наблюдались на глубине 2000—3700 м прежде всего для смешанослойных иллитсмектитовых фаз, содержание которых преобладало в тонких размерных фракциях. Как показано на рис. 32, концентрация разбухающих слоев изменялась от 80% на глубине 1000—2000 м до 20% на глубине 3500—3700 м. С дальнейшим увеличением глубины рост иллитовых слоев в иллит-смектитах не наблюдался.

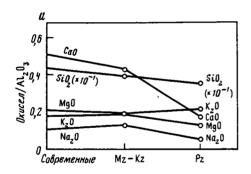
К сожалению, авторы не обсуждают детально изменений, которые происходят с нарастанием глубины в распределении иллитовых и смектитовых слоев в изученных иллит-смектитах. Лишь по дифрактограммам, приведенным для образцов, взятых с глубин 1850 и 5500 м, можно заключить, что процесс иллитизации смектита сопровождался переходом от полного беспорядка (S=0) в чередовании разнотипных слоев к отчетливо выраженной тенденции к их упорядоченности ($S \ge 2$) на глубинах 3500—5500 м. Помимо увеличения $W_{\rm ил}$ в иллит-смектитах с нарастанием глубины погружения пород, наблюдались следующие изменения их минерального состава: на глубине 3500 м практически полностью исчезли кальцит и калиевый полевой шпат (и альбит), увеличилось содержание хлорита до 10% и кварца, значительно уменьшилась концентрация каолинита.

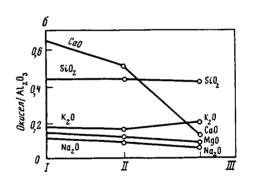
Анализ общего химического состава глин показал лишь незначительные вариации с глубиной, обусловленные главным образом уменьшением СаО за счет перехода в раствор кальция. Следовательно, процесс иллитизации смектита можно рассматривать как изохимический, протекающий в практически закрытой системе, в которой подвижными являются лишь H₂O, CO₂ и Na₂O (табл. 25). Весьма выразительными оказались данные о составе тонкой (<0.1 мкм) фракции. представленной почти чистым иллит-смектитом (табл. 26). С ростом глубины K_2O увеличивается от 2 до 5,2%, Al_2O_3 — от 25 до 29,9% с содержания одновременным уменьшением SiO2, MgO, Fe2O3. На основании полученных данных Дж. Хауер с соавторами [Hower et al., 1976] пришли к тем же основным выводам, что и В.Д. Шутов с соавторами [Shutov et al., 1969]. Они заключили, что процесс иллитизации является твердофазовым, т.е. происходит по смектитовой матрице и описывается схематично реакцией смектит +K+Al-иллит +Si. По их мнению, источником К и Al являются калиевые полевые шпаты и, возможно. слюды, а освободившийся при их разложении Si кристаллизуется в форме кварца содержание которого в тонкой фракции растет с глубиной. Анализ изменений химического состава тонкой фракции показал, что уменьшение Мд и FeO, вероятно, идет на образование хлорита. В общем виде минералогическую реакцию можно записать в виде смектит + калиевый полевой шпат (+ слюда)иллит + кварц + хлорит. Еще раз подчеркнем, что заметные минералогические изменения в составе глин не наблюдались в интервале глубин 3500-5500 м. что соответствует интервалу температур 95-175°С. Отсутствие роста иллитовых слоев в иллит-смектитах могло быть связано с тем, что исчерпан ресурс катионов К, или с тем, что сформировавшаяся иллит-смектитовая фаза с $W_{\text{мл}}=80\%$ и $S \ge 2$ оказалась стабильной в данном интервале температур. В любом случае очевидно, что для формирования мономинеральных иллитов необходима либо более высокая температура, либо более длительное время залегания пород.

Дж. Аронсон и Дж. Xayep [Aronson, Hower, 1975] те же самые образцы из скв. 6 зал. Коуст проанализировали на содержание радиогенного Ar в породе в целом и

Рис. 32. Изменение с глубиной содержания смектитовых слоев в смешанослойных иллитсмектитах, установленное для двух размерных фракций, выделенных из пород олигоценмиоценового возраста в зал. Коуст (штат Техас, США) [Hower et al., 1976]

Рис. 33. Схематичное изображение изменения состава пород в зависимости от возраста (а) и степени постседиментационного преобразования (б) [Hower et al., 1976] (пояснения см. в тексте)





в тонких фракциях. В интервале глубин 18... 3700 м кажущийся К/Аг-возраст образцов из глинистых сланцев уменьшился от 150 до 75 млн лет. Это уменьшение возраста связано с потерей радиогенного Аг в грубых фракциях породы, которое происходит не из-за температурной дегазации, так как содержание Аг в тонких фракциях закономерно растет с глубиной. Эти данные можно рассматривать как косвенное подтверждение того, что источником К для иллитовых слоев в иллитсмектитах являюся калиевые полевые шпаты и слюды. Увеличение в тонких фракциях радиогенного Аг с глубиной свидетельствует о том, что среднее время погружения изученных пород равняется примерно 18 млн лет.

Тот факт, что время захоронения исследованных пород превышает 18 млн лет, является естественным следствием того, что процесс иллитизации начался после окончания процесса седиментации.

Для понимания геохимических процессов, происходящих в глинистых отложениях, интересно рассмореть результаты Дж. Хауера и др. [Hower et al., 1976], полученные относительно химического состава глин разного возраста, с

Таблица 25 Химический состав пород, взятых с разной глубины скв. 6 зал. Коуст [Hower et al., 1976]

Окисел	Глубина, м							
	2,150	2,750	3,400	3,700	4,300	4,900	5,500	
SiO ₂	61,95	62,80	69,73	71,07	70,43	69,97	71,86	
TiO ₂	0,79	0,70	0,92	0,79	0,92	0,87	0,87	
Al_2O_3	11,89	11,97	11,89	13,62	13,89	14,51	13,27	
Fe ₂ O ₃	5,50	5,0	5,96	5,39	5,41	5,44	5,27	
MgO	3,19	2,28	2,32	1,70	2,28	2,0	1,98	
CaO	11,70	11,63	4,37	2,18	1,93	1,95	1,85	
Na ₂ O	1,57	1,65	1,01	1,0	0,87	0,93	0,87	
K ₂ O	2,49	2,46	2,44	3,09	3,68	3,43	3,36	
Σ	99,08	98,49	98,64	98,84	99,41	99,10	99,33	

Таблица 26 Химический состав фракций < 0,1 мкм, выделенных из пород, взятых с разной глубины скв. 6 зал. Коуст [Hower et al., 1976]

Окисел	Глубина, м									
	2,150	2,750	3,400	4,300	4,900	5,500				
SiO ₂	60,17	60,05	59,51	58,26	57,17	56,78				
TiO ₂	0,16	0,27	0,16	0,17	0,17	0,16				
Al ₂ O ₃	23,56	25,60	27,32	28,81	29,73	29,93				
Fe ₂ O ₃	6,52	5,55	5,89	3,68	3,65	3,54				
MgO	3,13	3,57	2,98	2,10	2,44	2,26				
CaO	2,28	2,11	0,62	0,29	0,50	0,33				
Na ₂ O	1,02	0,77	0,33	0,30	0,22	0,30				
K ₂ O	2,31	3,02	3,39	5,65	5,50	5,25				
Σ	99,15	100,94	100,20	99,26	99,38	98,55				

одной стороны, и глин разной степени постседиментационных изменений — с другой. Эти авторы обнаружили тесные взаимосвязи между геологическим возрастом глинистых пород и их минералогическим составом. Известно, что более молодые и современные глинистые осадки относительно обогащены каолинитом и смектитом, тогда как более древние — иллитом и хлоритом. Соответственно изменяется состав от образцов, обогащенных CaO,MgO, SiO₂, Na₂O, до более древних, богатых K_2 O. Вопрос ставится так — являются ли изменения минералогии и химии функцией первичного состава глин и, таким образом, отражают разницу в минералогии более ранних обстановок выветривания, откуда сносился материал, или эти изменения являются результатом постседиментационного изменения пород.

Изменения в общем химическом составе глинистых сланцев в зависимости от возраста показаны на рис. 33, а, тогда как на рис. 33, б изображены аналогичные изменения состава, но уже в зависимости от степени их постседиментационного изменения. На рис. 33, а даны составы современных глинистых осадков, мезозойских и кайнозойских сланцев и палеозойских глин. На рис. 33, б группа I

изображает состав глинистых сланцев, которые содержат неупорядоченный иллит-смектит с S=0 и $W_{\rm ил} \le 30\%$, группа II — состав сланцев из иллит-смектита с S=0 и $W_{\rm ил} \le 30$ —65%, группа III — состав сланцев, содержащих иллит-смектит с $S\ge 1$ и $W_{\rm ил} > 65\%$.

Сравнение рис. 33,а и 33, б показывает, что имеется четко выраженная зависимость между химическими изменениями общего состава сланцев всех возрастов и степенью их эпигенетического изменения. Авторы заключили, что наблюдаемые изменения химического состава сланцев разного геологического возраста отражают постседиментационные изменения скорее, чем вариации первичного состава, обусловленного изменением обстановок выветривания и состава морских вод. Таким образом, минералогические и химические изменения разного возраста от современных до древних могут быть связаны с общим увеличением степени эпигенетических изменений пород со временем.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ИЛЛИТ-СМЕКТИТОВ — ПРОДУКТОВ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОЙ ИЛЛИТИЗАЦИИ СМЕКТИТОВ

Многочисленные исследования глинистых сланцев и связанных с ними пород в целом подтвердили закономерные минералогические изменения, наблюдаемые с ростом глубины захоронения пород. Во всех случаях было установлено, что та или иная степень интенсификации процесса иллитизации смектита является наиболее характерной чертой постседиментационных изменений глинистых пород. Однако вплоть до настоящего времени существуют определенные проблемы относительно механизма этой реакции. Выше уже упоминалось, что В.Д. Шутов с соавторами [Sutov et al., 1969] и Дж. Хауер с соавторами [Hower et al., 1976] считали, что образование смешанослойных фаз происходит путем твердофазового стадийного превращения по матрице смектитов, которые обеспечиваются необходимыми компонентами К и Al за счет растворения калиевых полевых шпатов и биотитов в результате повышения температур.

В противоположность этим представлениям Дж. Боулс и С. Франк [Boles, Francks, 1979] при изучении песчаников и сланцев группы Вилкокс на юго-западе Техаса (США) предположили, что процесс нарастания иллитовых слоев в иллитсмектитах сопровождается разрушением части смектитовых слоев в пределах смешанослойных частиц. Это обеспечивает поставку необходимых компонентов для увеличения как степени замещения Si на Al в тетраэдрах новообразованных иллитовых слоев, так и для роста концентрации последних за счет относительного повышения доли K, также изначально присутствовавшего в иллит-смектитах. Естественно, что при необходимости K может поставляться в иллит-смектиты за счет растворения калиевых полевых шпатов. В описанных выше случаях минералогическая реакция может быть представлена в виде [Boles, Francks, 1979]: п слоев смекита в иллит-смектите превращается в иллитовый слой в иллит-смектите + кварц + хлорит, где п — число смектитовых слоев, необходимых, чтобы сбалансировать реакцию.

Если описанная выше реакция реализуется в природе, то естественно ожидать уменьшения общего содержания смешанослойных фаз с увеличением степени их эпигенетической переработки. Более детально эту проблему изучил Р. Полластро [Pollastro, 1985]. Объектами исследования этого автора были образцы пород и их глинистые фракции из двух регионов Скалистых гор (США), рассматриваемые как потенциально нефтеносные: один из них относится к бассейну Грин-Ривер (штат Вайоминг), другой — к бассейну Денвер (штат Колорадо). В первом случае анализировались породы, вскрытые скв. 1 (EPNG, Wagon Wheel) и представленные переслаивающимися дискретными низкопроницаемыми песчаниками и сланцами нижнетретичного (глубина до 2200 м) и верхнемелового (от 2200 м и ниже)

возраста. Скважина расположена на кресте антиклиналей в северной части бассейна Грин-Ривер. Образцы отбирались в интервале глубин от 1525 до 5485 м через каждые 275 м. В обассейне Денвер были изучены образцы из пяти скважин, вскрывших верхнемеловые сланцы формации Ниобара. Скважины располагались с юга на север на восточном фланге бассейна, и вдоль этого направления их глубина изменялась от 445 до 1767 м.

В методическом отношении работа Пилластра отличается тем, что наряду с определением значений $W_{\rm ил}:W_{\rm cm}$ и S в иллит-смектитах он проводил количественные и полуколичественные оценки содержания всех минералов, входящих в образец, с одновременным наблюдением за изменением химического состава и текстурных особенностей глинистых минералов.

Петрографический анализ выявил существенные различия в составе пород из разных районов. В породах, вскрытых скважиной в бассейне Грин-Ривер, на всей глубине, как в составе песчаников, так и сланцев, наблюдалось постоянное присутствие калиевых полевых шпатов, а также калиевых слюд. Содержание каливых полевых шпатов несколько уменьшалось в меловых отложениях за счет замещения их карбонатами. Напротив, в меловых сланцах формации Ниобара не было обнаружено даже следов калиевых полевых шпатов. Концентрация плагиоклаза равнялась 6% в составе нерастворимого остатка, доля которого составляла всего 4% от породы.

Основная закономерность в минералогических изменениях состояла в том, что как в песчаниках, так и в сланцах с увеличением глубины наблюдалось: повышение доли дискретного иллита, рост концентрации иллитовых слоев в иллит-смектитах, параллельное уменьшение общего содержания смешанослойной фазы в составе глин. В глинистых образцах из Грин-Ривер с увеличением глубины закономерно изменялся порядок в чередовании иллитовых и смектитовых слоев от случайного (S=0) до упорядоченного при S=1 на глубине свыше 2400 м и затем при $S \ge 2$ на глубине 4570 м.

Данные, важные для понимания механизма формирования иллит-смектитов, были получены с помощью сканирующей электронной микроскопии. Выяснилось, для иллит-смектитов с высоким содержанием смектитовых слоев морфология частиц и образуемая ими текстура типичны для многих мономинеральных смектитов и напоминает строение сот. Для смешанослойных иллит-смектитов с $W_{\text{см}} > W_{\text{ил}}$ и S = 0 отсутствовали какие-либо заметные текстуры за счет срастания с другими фазами или образований новых микрокристаллов. Напротив, текстурные особенности глубоко погруженных образований глин. СОСТОЯЩИХ ИЗ СМЕСИ ДИСКРЕТНОГО ИЛЛИТА И СМЕШАНОСЛОЙНОЙ ФАЗЫ ИЛЛИТ-СМЕКТИТА с высоким $W_{\text{ил}}$ и $S \gg 1$ закономерно изменялись. По матрице исходной текстуры, без ее радикального разрушения происходило нарастание вначале мелких, а затем более крупных планктовидных микрокристалов иллита. По ряду текстурных особенностей иллит-смектиты с $W_{\rm HJ} > W_{\rm CM}$ оказывались промежуточными между текстурами, характерными для смектитов и иллитов. В таких местах планкообразные иллитовые микрокристаллы образуют диагенетические наросты на поверхности стенок сот иллит-смектитов. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что образование иллит-смектитов со все более высокой концентрацией иллитовых слоев сопровождается процессами частичного растворения и локального переотложения иллит-смектитового вещества.

В целом совокупность приведенных данных можно рассматривать как доказательства в пользу механизма, согласно которому часть иллит-смектитов разрушается за счет селективной каннибализации смектитовых слоев, позволяющей извлекать компоненты, необходимые для формирования как иллитовых слоев в иллит-смектитах, так и новообразованного иллита и других минералов (кварца, карбонатов, хлорита и др.). Наглядное представление о структурном механизме стадийного преобразования смешанослойных иллит-

смектитов за счет частичного разрушения смектитовых слоев с повышением степени постседиментационного изменения пород (и, следовательно, температуры) схематично показано на рис. 34.

Реальность данного механизма особенно вероятна для преобразования иллит-смектитов в образцах из пород формации Ниобара. Грубые фракции этих пород не содержали калиевых полевых шпатов, флогопитов и мусковитов, т.е. в данном случае не было других источников К, кроме иллит-смектитов. Обломочный иллит, который присутствовал в составе тонкой фракции этих пород, вряд ли следует рассматривать как потенциальный источник К по двум причинам. Вопервых, трудно предположить, что его растворение происходило ради синтеза аналогичного по составу и структуре аутигенного иллита. Во-вторых, такое допущение не объясняет увеличения общего содержания иллитовых слоев в иллит-смектитах с глубиной погружения.

Закономерное уменьшение концентрации иллит-смектитов с глубиной (в сочетании с более высокой метастабильностью смектитовых слоев по сравнению с иллитом) легко объясняются с позиций изложенных выше представлений. Вместе с тем естественно, что калиевые полевые шпаты и калиевые слюды (биотиты и мусковиты) в третично-меловых отложениях бассейна Грин-Ривер являться источниками компонентов. необходимых последовательной иллитизиции иллит-смектитов. Однако при таком допущении труднее объяснить закономерное уменьшение концентрации иллит-смектитов с глубиной. Интересные данные, касающиеся проблемы снабжения иллитсмектитов катионами К, получил Т. Белл [Bell, 1986]. Этот автор, так же как и многие другие, изучал образцы из эталонной скважины (COST 1) зал. Коуст, пробуренной до 4800 м и вскрывшей породы от современного до миоценового возраста. Обломочный материал содержал иллит-смектиты, кварц, калиевый полевой шпат, биотит, мусковит, плакиоглаз, кальцит, обломки пород. В интервале глубин 2900—3810 м установлена зона высокого давления. Термический градиент выше 2800 м равняется 29 5°С/км и ниже этой отметки — 32,2°C/км Как обычно, с увеличением глубины наблюдалось последовательное уменьшение процента разбухаемых слоев в иллит-смектитах от 65% (глубина 800 м) до 20% (глубина 4500 м). Обработка смешанослойных образцов в 3%-ном растворе · КСІ при60°Св течение 24 ч привела к тому, что процент разбухаемых слоев резко сократился по отношению к количеству смектитовых слоев в исходных иллит-смектитах. Интервал разбухающих слоев в К-насыщенных иллит-смектитах изменялся от 40% (глубина 800 м) до 15% (глубина 4500 м).

Особенно резкое меньшение разбухаемости наблюдилось при относительно малых глубинах (до 2800 м). С одной стороны, эти результаты свидетельствуют о существовании в иллит-смектитах высокозарядных смектитовых слоев, которые имеют одинаковую азимутальную ориентировку. Адсорбция в таких межслоях катионов К, характеризующихся низкой энергией гидратации, приводит не просто к сближению 2:1 слоев и к удалению молекул воды, но к такому их взаимному расположению, при котором образуются слюдоподобные (т.е. петля над петлей) межслои. С другой стороны, увеличение доли неразбухающих слоев свидетельствует о дефиците К в среде формирования иллит-смектитов. Это значит, что если бы концентрация К была бы достаточна, то характер зависимости $W_{\rm CM}$ от глубины был бы иной, без каких-либо изменений состава 2:1 слоев, т.е. без увеличения Аl в тетраэдрах или уменьшения Mg и Fe в октаэдрах. Отметим, что этот факт наблюдается для пород, содержащих калиевые полевые шпаты, которые, как известно, последовательно растворяются с глубиной погружения пород, и в случае зал. Коуст исчезают на глубинах 3300—3500 м.

Из приведенных выше данных можно заключить, что в каких-то локальных или закрытых системах реакция иллитизации смектитов может быть задержана во времени, если исчерпаны необходимые ресурсы источников К или рано

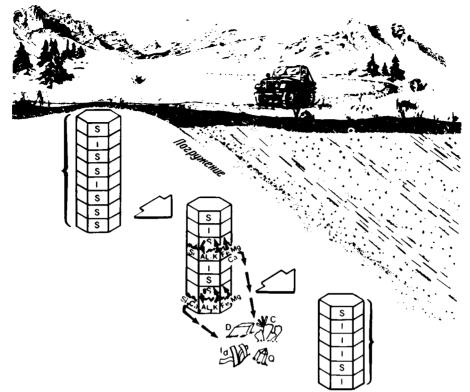


Рис.34. Схема, иллюстрирующая процесс иллитизации смектитов за счет "каннибализации" смектитовых слоев [Pollastro, 1986]

S — смектитовые слои; I — иллитовые слои; D — доломит; C — хлорит; Q — кварц; I_d — кристаллы: иллита

сцементированные породы отличаются очень низкой проницаемостью. Примером, иллюстрирующим роль этого последнего эффекта, могут служить сравнительные данные о содержании смектитовых слоев в иллит-смектитах в переслаивающихся песчаниках, заполненных и не заполненных карбонатным цементом. В последних концентрация разбухающих слоев на 5—20% была ниже, чем в сцементированных песчаниках. Вывод о том, что цементация замедляет процесс иллитизации, основан на том, что степень разбухаемости иллит-смектитов коррелировалась синхронно со степенью цементации песчаников. Этот пример относится к песчаникам из пород третичного возраста бассейна Сан Джоуквин [Ramseyer, Boles, 1986].

Новые представления о механизме формирования смешанослойных иллит-смектитов осадочного генезиса развивают П. Надо с соавторами [Nadeau et al., 1984a, б; 1985]. Как уже упоминалось, в основе их модели лежит предположение о реальном существовании так называемых фундаментальных частиц иллита, физическая смесь которых, возникающая в процессе приготовления препаратов для рентгеновского анализа, и представляет собой смешанослойные образования иллит-смектитов.

В этих условиях в процессе постседиментационных изменений имеет место синтез фундаментальных частиц иллита за счет растворения термодинамически более неустойчивого смектита. При этом новообразованные иллитовые частицы содержат обычно от двух до пяти иллитовых слоев в зависимости от степени иллитизации смектитов. На начальных стадиях преобразования наряду со 138

смектитовыми слоями преобладают фундаментальные частицы толщиной в 20 Å. по мере погружения их толщина увеличивается. Случайное сочетание Фундаментальных частиц с единичными смектитовыми слоями должно привести к смешанослойной структуре с S=0, если предположить, что пространство между внешними сторонами "слипшихся" частиц будет обладать смектитовыми свойствами. Поскольку в условиях эпигенеза смектитовые частицы отличаются неустойчивостью, то результатом их растворения, по мнению этих авторов, будет рост тонких иллитовых (фундаментальных) частиц. В тех случаях, когда в системе исчезнут индивидуальные смектитовые слои, а будут, например, фундаментальные частицы, состоящие из двух 2:1 слоев, соединенных калийсодержащим межслоем, то возникает ректоритоподобная фаза с S=1. Если в системе будут преобладать частицы из трех 2:1 слоев с двумя внутренними иллитовыми межслоями, то из их смеси возникает смешанослойная фаза с S=2 т.д. По мере увеличения степени эпигенетического преобразования пород толшина фундаментальных частиц будет постоянно расти, и в конце концов возникает дискретный иллит, микрокристаллы которого достаточно толсты (70—160 Å), чтобы эффект межчастичковой дифракции стал пренебрежимо малым.

Таким образом, основной вывод П. Надо с соавторами состоит в том, что эпигенетическое превращение смектита в иллит в действительности является результатом перекристаллизации смектитовой фазы и синтеза исключительно тонких (в два—четыре слоя), но мономинеральных филлосиликатов. Концепция П. Надо с соавторами требовала радикального пересмотра многих из сложившихся представлений о структурном механизме образования эпигенетических смешанослойных фаз. Причем это относилось не только к иллит-смектитам, но и к смешанослойным хлорит-смектитам.

обстоятельство стимулировало многих **ученых** включиться исследование природы глинистых смешанослойных образований. По нашему мнению, уже тот простой факт, что в природе существуют глины, содержащие физическую смесь смектита и корренсита, свидетельствует об отсутствии межчастичковой дифракции и несостоятельности фундаментальных частиц. Действительно, если бы эта теория "работала", то было бы принципиально невозможно образование физических смесей смектита и упорядоченных смешанослойных минералов. Вместо них мы должны были бы наблюдать неупорядоченное чередование индивидуальных смектитовых слоев с фундаментальными частицами из двух 2:1 слоев, соединенных бруситовой сеткой (в случае с корренситом) или катионами К (в случае с ректоритом).

Еще более, аргументированная критика теории фундаментальных частиц содержится в недавно опубликованных работах С. Алтейнера с соавторами [Altaner et al., 1987: Altaner, Bethke, 1988]. Чтобы оценить ее содержание, отметим, что принципиальное отличие теории фундаментальных частиц от теории, описывающей с помощью статистики Маркова квазигомогенные совокупности смешанослойных частиц, состоит в том, что согласно первой из них смешанослойные образования, которые содержат фундаментальные иллитовые частицы, с термодинамической точки зрения представляют собой только одну фазу иллита. Поэтому смешанослойные иллит-смектиты с высокой концентрацией $W_{\rm нл}$ должны иметь одинаковый состав 2:1 слоев. Напротив, согласно второй модели, эти минералы содержат как разбухающие смектитовые, так и неразбухающие иллитовые слои. Эти слои должны иметь разный состав (напомним, что в рамках этой модели границы между слоями следует проводить через октаэдрические катионы 2:1 слоев).

Для того чтобы проверить те следствия, которые вытекают их каждой теории, относительно состава 2:1 слоев, С. Алтейнер с соавторами [Altaner et al., 1987] использовали метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения

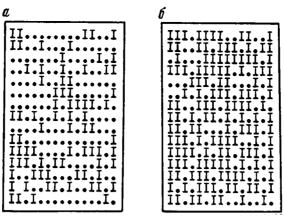


Рис. 35. Схема распределения иллитовых (I) и смектитовых (·) слоев в смешанослойных кристаллах, смоделированная методом Монте-Карло [Altaner, Bethke, 1988]

на ядрах кремния $^{29}{\rm Si}$. Этот метод в определенных условиях позволяет прямо определять катионный состав тетраэдров, формирующих иллитовые и смектитовые межслои соответственно, не только у мономинеральных, но и смешанослойных фаз. В качестве объекта использовались два образца — смешанослойный иллит-смектит, содержащий, по данным рентгеновской дифракции, всего 6% смектитовых слоев, и ректорит, у которого $W_{\rm HJ}=W_{\rm CM}=50\%$ и S=1.

Анализ полученных результатов показал, что в иллит-смектите имеются два типа межслоев, резко отличающихся по содержанию Al в тетраэдрах: $Si_{3,19}Al_{0,81}$ и $Si_{3,66}Al_{0,34}$, которые естественно приписать к тетраэдрическим сеткам, примыкающим к иллитовым и смектитовым межслоям соответственно. Более того, оказалось возможным оценить концентрации межслоев каждого типа, которые оказались в лучшем соответствии с моделью Маркова, чем с моделью фундаментальных частиц. Аналогично для ректорита было найдено методом ядерного магнитного резонанса 50% иллитовых межслоев с составом тетраэдров $Si_{2,88}Al_{1,12}$ и 50% смектитовых с составом тетраэдров $Si_{3,72}Al_{0,28}$. В обоих случаях результаты, полученные методом ЯРМ, соответствовали не только данным рентгеновской дифракции, но и среднему составу тетраэдров, определенному на основе данных традиционного химического анализа.

По-видимому, наиболее серьезные аргументы в пользу традиционных представлений о смешанослойных минералах нашли С. Альтейнер и С. Бетке [Altaner, Bethke, 1988]. Суть их подхода состояла в следующем. Для исследования были выбраны природные иллит-смектиты, которые ранее изучались методом дифрации и для которых с помощью ПЭМ определялись гистограммы распределения толщин фундаментальных частиц. Для каждого конкретного смешанослойного образца на основе анализа дифрактограмм определялись значения $W_{\text{ил}}$, $W_{\text{см}}$, S и P_{ik} . Затем методом Монте-Карло моделировалась совокупность из 10000 кристаллов, каждый из которых содержал 15 межслоев разного типа, распределение которых во всей совокупности кристаллов подчиняется статистике Маркова, т.е. описывается найденными из опыта $W_{\rm ил}, W_{\rm cm}, S$ и $P_{\rm ik}$ (рис. 35). вероятностными параметрами совокупности кристаллов находилась доля субпоследовательностей. оканчивающихся смектитовыми межслоями, содержащих то или иное число межслоев только иллитового типа. Другими словами, вначале вычислялась доля смектитовых слоев, т.е. 2:1 слоев,

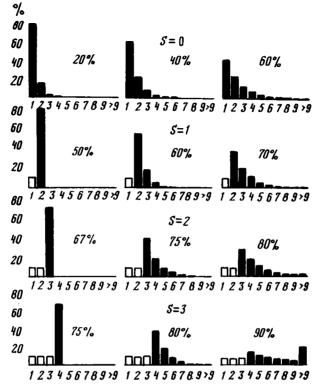


Рис.36. Гистограммы распределения толщин иллитовых пакетов (в нм) в смешанослойных иллитсмектитах в зависимости от значений S и $W_{\rm H, T}$

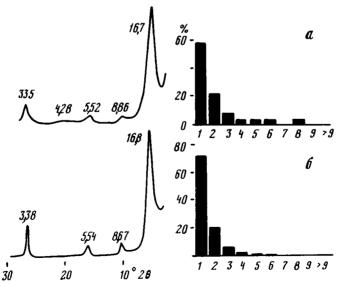


Рис. 37. Гистограммы распределения толщин (в нм) фундаментальных иллитовых частиц и соответствующие им дифрактограммы (данные экспериментальные (а) и рассчитанные (б), пояснение см. в тексте)

окруженных смектитовыми межслоями. Затем последовательно определялось процентное содержание сдвоенных 2:1 слоев, соединенных иллитовым межслоем, строенных слоев с двумя внутренними иллитовыми межслоями и т.д. После этого строились гистограммы распределения фрагментов, содержащих разное число внутренних иллитовых межслоев и ограниченных с краев межслоями (рис. 36). Их сравнение С гистограммами смектитовыми распределения фундаментальных частиц, полученными экспериментально с помощью электронной микроскопии, показало, что в пределах ошибок они совпадают для всех образцов, отличающихся содержанием и характером распределения иллитовых и смектитовых слоев (рис. 37). Отсюда можно заключить, что расхождения меджду теорией фундаментальных частиц и традиционными представлениями о смешанослойных минералах носят не столько принципиальный характер, сколько являются кажущимися.

По сути дела, эксперименты П.Надо с соавторами [Nadeau et al., 1984a, 6: 1985] скорее поддерживают, чем противоречат интерпретации смешанослойных минералов, основанной на анализе дифракционных данных. Наблюдения в электронном микроскопе частиц, более тонких, чем толщины ОКР, найденные из рентгеновской дифракции, может быть, связаны с особенностями проготовления электронно-микроскопического эксперимента. ДЛЯ отмечалось, образцы предварительно насыщались Na или Li и готовились из очень разбавленных суспензий. В этом случает благодаря осматическому давлению в смешанослойных частицах может иметь место кливаж вдоль смектитовых межслоев. что приведет K формированию "иллитовых" фундаментальных частиц. Это тем более вероятно, что, как было показано в предыдушей главе, одновалентные катионы Na независимо от гидратации локализуются в гексагональных петлях 2:1 слоев, что приводит фактически к уменьшению связи с соседними 2:1 слоями.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ ИЛЛИТ-СМЕКТИТОВ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Применение электронной микроскопии высокого разрешения (3MBP) обеспечило качественно новый уровень как в структурном изучении смешанослойных минералов, так и в понимании структурных механизмов их других образования. Данный метод В отличие ОТ всех позволяет непосредственно визуализировать реальную картину распределения слоев в исследуемом объекте, имеющиеся типы разнообразных дефектов и т.п. В этих вклад ЭМВР в понимании на атомном уровне условиях особенно существен процессов трансформационных преобразований смешанослойных минералов, зарождения и роста новых фаз и т.п.

В настоящее время применение ЭМВР позволило получить однозначный ответ на многие вопросы, связанные с природой и механизмом формирования осадочных иллит-смектитов. Однако методические трудности, вызванные приготовлением образцов, их изучением в вакуумной среде, радиационными повреждениями и т.п., приводят к тому, что противоречия в трактовке проблем, касающихся эпигенетических иллит-смектитов, до сих пор не преодолены. Более того, в связи с наблюдениями на уровне индивидуальных межслоевых расстояний в ряде случае возникли явные расхождения с данными рентгеновской дифракции.

Одним из наиболее важных результатов ЭМВР является установление широкого развития краевых дислокаций, т.е. обрыва 2:1 слоев внутри матрицы смектитовых или смешанослойных образований. Схематичное строение такого рода дислокаций показано на рис. 38. Существенно, что появление этих дислокаций не является результатом выветривания, транспортировки и 142

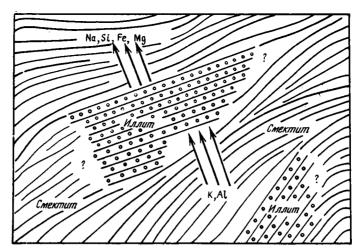


Рис.38. Схема, иллюстрирующая образование иллитовых пакетов в смектитовой матрице

осаждения глинистых минералов, а является ответом на необходимость осуществления реакции иллитизации смектитов.

Подтверждением этого могут служить наблюдения Т.Бэлла [Bell, 1986]. Он изучал серию измененных пепловых туфов из верхнеюрской формации Моррисон (штат Нью-Мехико, США), которая в интервале глубин от поверхности до 1400 м представляла гамму переходов от мономинерального смектита до иллитсмектита с концентрацией иллитовых слоев, равной 85%. Смектиты и иллитсмектиты предварительно насыщались молекулами додециламина, чтобы в условиях вакуума стабилизировать высоту смектитовых слоев. Электронномикроскопические наблюдения показали, что частицы смектита относительно мало краевых дислокаций, пакеты их параллельных слоев достиѓают толщины в несколько сот ангстрем. Напротив, образовавшиеся за счет преобразования этих смектитов смешанослойные иллит-смектиты содержали очень высокие концентрации краевых дислокаций. Такие же дислокации характерными ДЛЯ смешанослойных иллит-смектитов, распределенных на разных глубинах в отложениях зал. Kovct [Bell. 1986]. Очень важным оказалось то, что окончания краевых дислокаций являются границами, отделяющими смектитовые слои от иллитовых. Из рис. 38 видно, что наличие краевых дислокаций обеспечивает вдоль обрыва слоев локальные участки, свободные для миграции катионов и анионов, своеобразные "авеню", вдоль которых с большими скоростями могут перемещаться атомы Al, Ca, Mg, Na и др.

Тот факт, что краевые дислокации являются границами между иллитовыми и смектитовыми слоями, в сочетании с высокими скоростями диффузии ионов вдоль этих границ позволили наглядно выявить процесс "каннибализации" смектитовых слоев в иллит-смектитах и обосновать в качестве ведущего механизма роста иллитовых слоев латеральное замещение ими слоев смектита. Очевидно, что еще предстоит выяснить детали, связанные с этим механизмом, т.е., в частности, установить пути образования краевых дислокаций, способы последовательного нарастания пачек иллитовых слоев и т.п.

Другой важный результат, который был установлен в работах Р. Климентидиса и Д. Маккеннона [Klimentidis, Mackinnon, 1986], Т. Бэлла [Bell, 1986] и ряда других авторов, состоял в том, что они для типично осадочных иллит-смектитов с помощью ЭМВР наблюдали зоны с переслаиванием иллитовых и смектитовых слоев толщиной 200 Å и более. Другими словами, они продемонстрировали реальность истинно смешанослойных частиц, а не совокупность отдельных

изолированных друг от друга (с точки зрения их когерентного переслаивания) тончайших фундаментальных частиц иллита. Вместе с тем индивидуальные кристаллы иллит-смектита, согласно данным ЭМВР, характеризуются достаточно деформированными внутренними текстурами, главным образом за счет изогнутости и скрученности смектитовых слоев. Благодаря этому эффекту области когерентного рассеяния, определенные с помощью рентгеновской дифракции, имеют обычно толщину в несколько десятков и ширину в несколько сотен ангстрем.

Полное соответствие между данными рентгеновской дифракции и данными ЭМВР получили Р. Климентидис и Д. Маккеннон [Klimentidis, Mackennon, 1986] для иллит-смектитов, отличающихся содержанием слоев разного типа и степенью упорядоченности в их распределении. В частности, для ректорита (обр. RAr=1) из Гарлэнд Каунти (штат Арканзас, США) обычно наблюдались зоны толщиной свыше 200 Å из упорядоченно чередующихся иллитовых и смектитовых слоев.

Совершенно новый взгляд на природу иллитизации смектитов следует из работы Дж. Ахна и Д. Пикора [Ahn, Peacor, 1986]. Эти авторы использовали аналитическую и высокоразрешающую электронную микроскопию для изучения механизма этой реакции на примере тех же самых образцов, которые исследовали Дж. Хауер с соавторами [Hower et al., 1976] при изучении процессов постседиментационных изменений олигоцен-миоценовых отложений в зал. Коуст. Детальному исследованию подвергались образцы, взятые с глубин 1750, 2450, 5500 м. Препараты готовились без разрушения исходной текстуры пород, т.е. без выделения тонких фракций, а путем ионного утонения тонких петрографических шлифов. Такой подход к приготовлению препататов для электронно-микроскопического исследования позволил им избежать тех текстурных нарушений, которые всегда возникают при выделении тонких фракций и их использовании для рентгенодифракционного эксперимента.

Диагностика слоев разного типа основывается на том, что смектиты проявляют себя на изображениях как совокупность изогнутых в разной степени, полос, отстоящих друг от друга на расстояних в 10—13 Å, с высокой плотностью оборванных полос, соответствующих краевым дислокациям и обусловленных обрывом 2:1 слоев. Иллиты характеризуются пакетами из строго параллельных, практически бездефектных слоев, число которых обычно превышает пять. Соответственно их изображения проявляются как параллельные друг другу полосы, отстоящие друг от друга на 10 Å (рис. 39—41).

Результаты электронно-микроскопических наблюдений показывают, что с закономерное увеличение глубиной происходит как толшины. концентрации иллитовых пакетов. Однако, если, согласно данным рентгеновской дифракции, увеличение иллитового компонента осуществляется через рост иллитовых слоев в смешанослойных клисталлах иллит-смектит, то результаты свидетельствуют 0 TOM. что иллиты DACTYT как мономинеральные кристаллы. Другими словами, для иллитизации смектита как будто не требуется образования смещанослойных фаз.

Модель, предлагаемая Дж. Ахном и Д. Пикором [Ahn, Peacor, 1986] для иллитизаци смектитов, которая отличается от всех известных ранее, схематично изображена на рис. 38. Предполагается, что смектиты или, по крайней мере, смешанослойные иллит-смектиты с преобладающим содержанием смектитовых слоев представляют собой своего рода "мегакристаллы", которые состоят из совокупности деформированных слоев переменной высоты с большим числом краевых дислокаций, образующих некое непрерывное сплошное тело без какихлибо выраженных межзерновых границ. Пакеты иллитовых частиц зарождаются и растут внутри смектитовых "мегакристаллов". В отличие от фундаментальных частиц, описанных П. Надо с соавторами, иллитовые пакеты, наблюдаемые ЭМВР, в образцах с глубины 2750 м содержали минимум 5 слоев, а с глубины 5500 м —

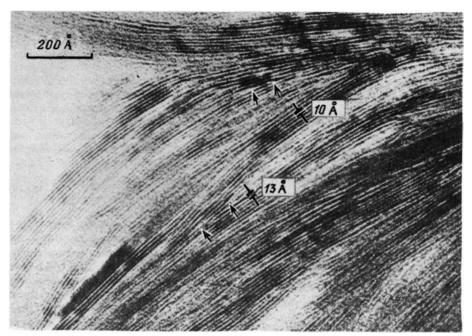


Рис.39. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение образцов, выделенных из пород олигоцен-миоценового возраста в зал.Коуст (штат Техас, США)

Образец с глубины 1750 м, темные прерывистые изогнутые линии соответствуют смектитовым слоям, краевые дислокации указаны стрелками

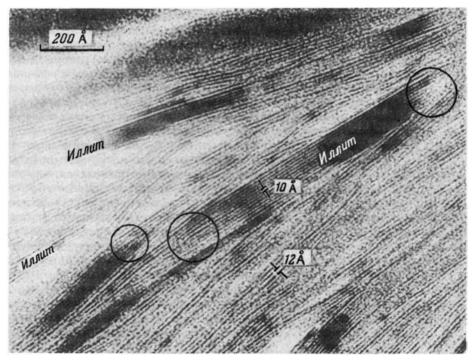


Рис.40. Образец с глубины 2450 м (см. рнс.39) (наблюдаются иллитовые пакеты толщиной 50—100 Å)

10. 3ax. 642

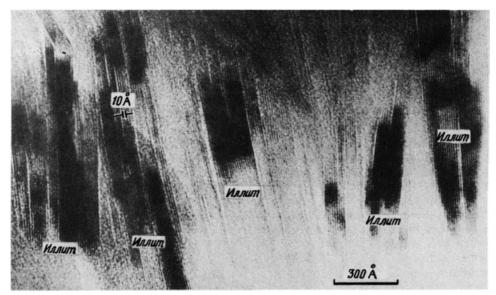


Рис.41. Образец с глубины 5500 м (см. рис.39) (наблюдаются толстые субпараллельные пакеты иллитов)

от 10 до 30 слоев. Перпендикулярно плоскости (001) от иллита к смектиту наблюдается непрерывный переход, тогда как границы между этими фазами, параллельные (001), прерваны, т.е. отсутствует непрерывный переход от слоев одного типа к другому (см. рис. 38). Очевидно, что вдоль этих границ через смектитовую матрицу могла происходить диффузия катионов и анионов, способствующая латеральному росту иллитовых слоев и удалению в раствор "лишних" компонентов типа Na, Mg и др. Краевые дислокации являются теми зародышевыми зонами, с которых, по-видимому, начинается рост иллитовых слоев. Латеральный рост последних, вероятно, сопровождается разрушением как тетраэдрических, так и октаэдрических связей и соответствующим изменением состава тетраэдрических и октаэдрических сеток новообразованных 2:1 слоев.

В модели Дж. Ахна и Д. Пикора [Ahn, Peacor, 1986] содержится ряд недостаточно строго обоснованных положений, а противоречивость данных ЭМВР и рентгеновской дифракции является кажущейся. С одной стороны, совокупность изогнутых полос, расстояние между которыми весьма часто равняется 10 Å, вряд ли правильно во всех случаях интерпретировать как мономинеральный смектит. С другой стороны, система прямых линий, отстоящих друг от друга на расстоянии 10 Å, также может соответствовать не только иллитовым, но и дегидратированным в условиях высокого вакуума смектитовым слоям. Отсутствие изгибов у смектитовых межслоев, находящихся в матрице иллитовых пакетов, по-видимому, можно связать с общей более высокой "упругостью иллитовых слоев, к которой приспосабливаются межслои смектитового типа. В таком случае так называемые иллитовые пакеты в действительности могут соответствовать истинным смешанослойным кристаллам.

Наконец, следует помнить о крайне высокой степени гетерогенности состава областей когерентного рассеяния, которая должна наблюдаться в рамках квазигомогенной модели. Например, из рис. 21 следует, что при общем числе слоев в ОКР, равном 10 слоям, в истинно смешанослойном минерале иллит-смектите с S=2, $W_{\rm CM}=20\%$, $W_{\rm HJ}=80\%$ (который близок к наблюдающемуся, согласно рентгеновской дифракции, у иллит-смектита на глубине 5500 м) 60% кристаллов должно почти целиком состоять из иллитовых пакетов толщиной в $100~\rm \AA$ и выше.

СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ ИЛЛИТ-СМЕКТИТЫ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНО ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД

Отличительной особенностью пород, подвергавшихся региональному эпигенезу в тектонически спокойных регионах, является их низкая проницаемость и относительно невысокий градиент температур, составляющий 25—30° С/км. В этих условиях существенно ограничена возможность для переноса вещества на значительные расстояния, минералогические реакции происходят в основном в изохимической среде, так как состав пород мало изменяется с глубиной погружения, за исключением таких компонентов, как СаО, Н2О и СО2. Эти особенности обусловлены тем, что постседиментационные изменения протекают в практически закрытых с термодинамической точки зрения системах с дефицитом воды, с низкой скоростью диффузии ионов и т.п., что обеспечивает лишь локальные преобразования минералов. Действительно, воды является основной средой для транспорта ионов и в то же время действует как катализатор при структурных изменениях на границе вещество-раствор. Дефицит воды приводит к ограниченной возможности перемещения ионов на очень короткие расстояния, что может обеспечить локальные преобразования минералов, но не их однородное изменение в больших объемах.

Существенно иная ситуация возникает в породах, находившихся в зоне действия активных геотермальных полей, в гидротермально измененных породах различных рудных месторождений и т.п.

Высокие значения отношения вода/вещество, повышенная пористость, возможность перемещения растворенных компонентов на большие расстояния под действием термальных солевый растворов приводят к тому, что по ряду структурных, морфологических и текстурных особенностей иллит-смектиты гидротермального генезиса отличаются от собственно осадочных.

С точки зрения данных рентгеноструктурного анализа иллит-смектиты гидротермального и осадочного генезиса характеризуются чертами сходства и различия [Drits, 1987b; Bethke et al., 1986; Inoue, Utada, 1983; Inoue et al., 1987]. Сходство состоит в том, что в иллит-смектитах с преобладанием смектитовых слоев реализуется случайное распределение слоев разного типа (S=0). Однако в случае глинистых сланцев неупорядоченное чередование разнотипных слоев встречается и в иллит-смектитах, у которых $W_{\rm cm}$ достигает 35—30%. Для гидротермально измененных туфов и пород рудных месторождений иллит-смектиты характеризуются фактором ближнего порядка S=1 при $W_{\text{м.п.}} \ge 50$ Т. Главное отличие иллит-смектитов гидротермального генезиса состоит в том, что для них при увеличении $W_{\mu\pi}$ наблюдается последовательное увеличение значений S_{γ} причем при каждом данном S в их структурах реализуется максимально возможная степень порядка в распределении иллитовых и смектитовый слоев. Это выражается в том, что в структурах преобладает, как правило, лишь одна комбинация слоев типа BA^nB , где A слои иллита, встречающиеся n раз подряд, а B слои смектита. Тенденция к увеличению ближнего порядка с ростом $W_{\rm н.r.}$ также наблюдается для иллит-смектитов из осадочных глинистых пород, но в гораздо более смазанной форме. Если для гидротермальных иллит-смектитов температура — основной фактор, определяющий содержание иллитовых и смектитовых слоев, то в осадочных смешанослойных фазах роль температуры в определенных условиях может оказаться менее значимой по сравнению с другими параметрами. Их обсуждению будет посвящен специальный раздел.

Примером, иллюстрирующим текстурно-морфологические особенности гидротермальных и осадочных иллит-смектитов, может служить сравнительная характеристика иллит-смектитов из описанных выше третичных осадочных пород зал. Коуст [Hower et al., 1976] и глинистых сланцев, находившихся под действием активного геотермального поля [Yau et al., 1987]. В качестве объекта в последнем

случае изучалось геотермальное поле бассейна Сэлтон, подстилающее плиоценовые и третичные осадки дельты р. Колорадо и расположенное на северной оконечности Калифорнийского залива. Гидротермальная система обусловлена активным коровым спредингом и характеризуется аномально высоким геотермальным градиентом. Возраст системы около 16 млн лет. В условиях повышенного температурного градиента и присутствия гидротермальных растворов обломочный материал испытал все стадии изменений от раннего эпигенеза до зеленосланцевой стадии метаморфизма.

Применение ЭМВР позволило установить, что механизм иллитизации смектитов в гидротермальных условиях существенно отличен от того, который наблюдается для осадочных пород из зал. Коуст. Это отличие связано прежде всего с тем, что в гидротермально измененных осадках локальные поровые пространства заполнены ограненными микрокристаллами аутигенного иллита, который образовался как продукт синтеза из раствора. Появление этого иллита отмечено на глубине 256 м, затем до глубины 732 м его содержание увеличивалось (260° C), после чего концентрация резко уменьшилась, уступив место ассоциации иллита и хлорита. Характерно, что толщина иллитовых кристаллов не увеличивается с глубиной до 730 м. Параллельно с ограненными микрокристаллами иллита, заполнявшими поровые пространства, аргиллитизированные осадки содержали иллитовые пакеты в пределах смектитовых "мегакристаллов", как это наблюдалось для иллит-смектитов в осадочных породах. Иллитовые пакеты этого типа присутствовали только на глубине до 540 м, причем их концентрация закономерно уменьшалась с глубиной от 256 до 540 м.

Любопытные соотношения наблюдались между химическими составами иллитов, сформировавшимися из растворов, и за счет смектитовой матрицы. При фиксированной температуре ограненные иллиты имели более высокое содержание K и Al^{IV} по сравнению с иллитами из сланцев. Вместе с тем сумма двухвалентных катионов Mg и Fe, так же как и степень их железистости, оказались практически идентичными. Отсюда можно сделать вывод, что источником компонентов, необходимых для образования иллитов как первого, так и второго типа служили обломочные смектит и иллит-смектит.

Эти результаты свидетельствуют о том, что аутигенные ограненные кристаллы иллита могут встречаться не только в поровом пространстве песчаников, но также в тонкозернистых аргиллитизированных осадках. При этом в поровом пространстве песчаников растут волокнистые планковидные кристаллы, тогда как в поровом пространстве сланцев они имеют псевдогексагональную форму. Значимость этих данных определяется тем, что обычно присутствие дискретного иллита связывают с его обломочным генезисом, а, оказывается, он может иметь аутигенное происхождение.

Приведенный выше пример весьма показателен, так как свидетельствует о том, что в системах с относительно высокой пористостью и проницаемостью имеются благоприятные условия для синтеза иллита из раствора. Необходимые строительные компоненты обеспечиваются растворением смектита и иллит-смектита. а их транспортировка — открытостью системы. В закрытых системах иллит формируется за счет локального замещения смектита. Очевидно, что в системах промежуточного типа возможно образование иллита как путем растворения и локального переотложения, так и за счет замещения смектита. Оба эти механизма образования иллита наблюдали А. Иноэ с соавторами [Inoue et al., 1987]. Они изучали иллит-смектиты, развитые на площади Шинзан (Япония). Смешанослойные фазы сформировались в продуктах гидротермально измененных кислых вулканических стекол, либо во время рудной минерализации Куроко-типа или позднее, в миоценовый период рудной минерализации жильного типа. Установлена непрерывная серия переходов от иллита в центре гидротермального изменения пород через смешанослойный иллит-смектит до мономинерального 148

смектита на окраинах исследованной провинции. Морфология частиц иллитсмектита с S=0 и $W_{\rm cm}>W_{\rm HJ}$ в сканирующем ЭМ характеризовалась хлопьевидными формами, тогда как иллит-смектит с $S\!>\!1$ и $W_{\rm HJ}>W_{\rm cm}$ содержали преимущественно удлиненные по оси а планковидные кристаллы, образовавшиеся, очевидно, синтетически, путем растворения—переотложения.

Таким образом, в зависимости от конкретной физико-химической обстановки существуют разные механизмы для формирования иллитового минерала. Этот вывод имеет первостепенное значение для интерпретации природных процессов иллитизации смектитов.

ДУАЛИСТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ИЛЛИТ-СМЕКТИТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО И ОСАДОЧНОГО ГЕНЕЗИСА

В 1985 г. на Международной конференции по глинам в г. Денвере (США) В.А. Дриц обосновал вывод о том, что структурный механизм как осадочных, так и гидротермальных смешанослойных минералов иллит-смектит имеет двойственную природу [Drits, 1987a]. Он исходил из того факта, что независимо от генезиса смешанослойные иллит-смектиты, в которых преобладают смектитовые слои, всегда имеют структуры со случайным распределением слоев разного типа, т.е. характеризуются значением S=0. Напротив, для смешанослойных минералов, в которых преобладают иллитовые слои, наблюдается четкая тенденция к их упорядоченности.

В свете этих данных трудно представить последовательную серию твердофазовых превращений, т.е. превращений по одной и той же матрице смектита, от смешанослойной структуры с S=0 и $W_{\text{см}} > W_{\text{ил}}$ к иллит-смектиту с $S \ge 1$ и $W_{\text{ил}} > W_{\text{см}}$. В частности, невозможен переход от структуры с S=0 к структуре с S=1 и максимально возможным порядком в чередовании разнотипных слоев. Столь же трудно объяснить последовательные переходы в смешанослойных структурах с $S \ge 1$. Рассмотрим, например, структуру с $W_{\text{ил}} = 55\%$, $W_{\text{см}} = 45\%$, S=1, в которой два смектитовых слоя подряд не встречаются. Очевидно, что в такой структуре наиболее часто будет встречаться ректоритовый мотив, т.е. последовательности типа ABABABB, где A и B — иллитовые и смектитовые слои. Если теперь по твердофазовому механизму заместить часть слоев B на слои A, то в новообразованной структуре будут преобладать последовательности BAB и BAAAB, тогда как сочетание BAAB окажутся запрещенными. Другими словами, произойдет переход от иллит-смектитов с S=1 к иллит-смектитам с S=3, минуя смешанослойные фазы с S=2.

Однако смешанослойные минералы с S=2 были найдены в метабентонитах [Соколова и др., 1978] и среди гидротермально измененных пород [Inoue, Utada, 1983; Inoue et al., 1987]. Критический анализ данных, представленных Я. Шродоном [Srodoń, 1984] для смешанослойных минералов из бентонитов и осадочных глин, позволяет более обоснованно интерпретировать их на основе квазигомогенной модели иллит-смектита с S=2, чем как механическую смесь иллит-смектитов с S=1 и S=3, как предполагалось этим автором. Четкая последовательность переходов иллит-смектита с S=1, 2, 3 ... установлена для иллит-смектитов гидротермально измененных околорудных пород в работе Ю.С. Дьяконова и Г.Т. Волостных [1979]. Таким образом, твердофазовый механизм иллитизации смектитов налагает определенные ограничения на вероятность встречаемости тех или иных слоевых последовательностей, которые в рамках наблюдаемых фактов невозможно объяснить.

Возможная интерпретация структурных особенностей иллит-смектитов, имеющих разное содержание смектитовых и иллитовых слоев, состоит в следующем [Drits, 1987b]. Неупорядоченные иллит-смектиты (S=0) с $W_{\rm cm} > W_{\rm ил}$ формируются по матрице исходного смектита, т.е. путем твердофазовых

превращений. При более высоких температурах (или более длительном времени захоронения пород) в образовании смешанослойных иллит-смектитов с $S \geqslant 1$ и $W_{\rm UJ} > W_{\rm CM}$ определяющую роль играют процессы растворения и переотложения смешанослойного вещества или прямой синтез из раствора. Таким образом, процесс иллитизации смектитов через серии смешанослойных фаз не подчиняется какому-то одному структурному механизму, а протекает минимум через две стадии, которые могут развиваться последовательно, сменяя друг друга, или одновременно при разном вкладе каждого из структурных механизмов.

В период 1986—1988 гг. появилась серия работ, в той или иной форме подтверждающих выводы о дуалистической природе иллитизации смектитов независимо от их генетической принадлежности.

С. Бетке с соавторами [Bethke et al., 1986] на основе результатов изучения около 150 образцов провели статистический анализ зависимости степени поряд-ка—беспорядка в чередовании разнотипных слоев в зависимости от их концентрации в смешанослойных иллит-смектитах из измененных бентонитов, глинистых сланцев и гидротермально преобразованных туфов. Для всех иллит-смектитов независимо от их генетической принадлежности с концентрацией смектитовых слоев 50-70% происходил переход от структур с S=0 к структурам с $S \ge 1$. Очевидно, что многое зависит от тех конкретных геологических обстановок, из которых были взяты образцы. Однако во всех случаях выдерживалась одна и та же закономерность, состоящая в том, что при $W_{\rm cm} > W_{\rm rm}$ всегда формировались иллит-смектиты с S=0, и при $W_{\rm un} > W_{\rm cm}$, в иллит-смектитах в той или иной степени реализовалась тенденция к упорядоченному чередованию слоев разного типа. Эти данные можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу высказанных выше представлений о двойственной природе образования иллит-смектитов.

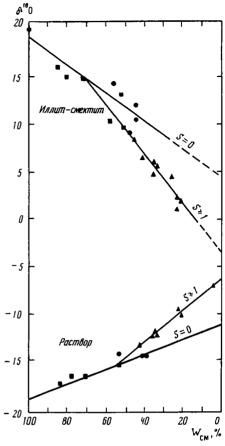
В. Келлер с соавторами [Keller et al., 1986] методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии провели сравнительное изучение текстуры иллит-смектитов глубоко погруженных бентонитов, с одной стороны, и гидротермально измененных туфов -- с другой. Один объект изучения -бентониты, подвергавшиеся постседиментационным изменениям и расположенные на юге Скалистых гор в пределах меловых сланцев Манкос (США), были изучены прежде П. Надо и Р. Рейнольдсом [Nadeau, Reynold, 1981]. Другой объект-гидротермально измененные вулканические породы третичного возраста из района Шинзан (префектуры Акита, Япония). И в том и другом случае с уменьшением разбухаемости иллит-смектитов наблюдались закономерные морфологические изменения — от текстур, напоминающих пчелиные соты, кленовые листья и хлопьевидные выделения (т.е. типичные для мономинеральных смектитов), до текстур из пластинчатых частиц, типичных для иллита. Наиболее заметное преобразование текстурных особенностей наблюдается при концентрациях иллитовых слоев в 60—70 π , при которых осуществлялся переход от S=0 к S=1. Такой характер изменения текстуры, связанный как с увеличением концентрации иллитовых слоев, так и с повышением порядка в их распределении среди слоев смектитового типа, также можно рассматривать как переход от твердофазового механизма к процессам новообразования.

Как уже отмечалось, весьма вероятно, что иллитовые пакеты, наблюдаемые с помощью ЭМВР в матрице смектитовых мегакристаллов, в действительности являются смешанослойными областями когерентного рассеяния, содержащими относительно небольшое число разбухающих слоев. В таком случае результаты изучения иллит-смектитов как из осадочных пород, так и из находящихся в зоне активных геотермальных полей глинистых сланцев прямо подтверждают определяющую роль процессов растворения—переотложения в формировании смешанослойных структур с $S \geqslant 1$ и $W_{\rm ил} > W_{\rm см}$. При этом, очевидно, должен изменяться состав октаздрических и тетраздрических сеток не только ил-

Рис. 42. Зависимости δ^{18} О от концентрации смектитовых слоев в растворе и твердой фазе иллитсмектита (Whitney, Northrop, 1988)

литовых, но и смектитовых слоев. Последнее кажется оправданным, так как, например, П.Надо и Д.Бейн [Nadeau,Baine, 1986] нашли, что в глубоко эпигенетически преобразованных иллит-смектитах и исходных смектитах наблюдаются изменения состава октаздрических катионов.

В этой связи уместно отметить результаты структурного изучения монтмориллонитов, насышенных катионами К и подвергнутых многократным циклам смачивание-высущивание (Ципурский, Дриц. 1984]. Выше было показано, что в этих минералах транс-позиции октаздров 2:1 слоев заняты катионами, тогда как одна из симметрично независимых цис-позиций вакантна. С другой стороны, все иллиты и иллит-смектиты с $W_{\rm ил} \ge 20\%$, как правило, характеризуются вакантными транс-октаздрами, а катионы заселяют лишь цис-позиции 2:1 слоев. Таким обрапроцесс иллитизации смектитов должен сопровождаться не только повышением Al в тетраэдрах и изменением катионного состава октаздров, но и перераспределением катионов по доступным



октаэдрическим позициям. Преобразование такого рода легче всего представить как результат перекристаллизации смектитовых слоев при формировании иллит-смектитов с $W_{\rm H,T} > W_{\rm CM}$ и S > 1.

Наконец, следует иметь в виду, что твердофазовая диффузия катионов имеет место при $T > 300^{\circ}$ С. При более низких температурах изменение состава как тетраэдров, так и октаэдров должно сопровождаться по крайней мере локальным разрушением соответственно тетраэдрических и октаэдрических связей катион—анион.

Убедительное подтверждение двойственной природы механизма реакции преобразования смектита в иллит получили Ж. Уизей и Г. Нортроп [Whithey Northrop, 1988] на основе серии экспериментов по синтезу иллит-смектитов. Эти авторы подвергали гидротермальной обработке К-содержащие мономинеральные смектиты при $T=250-450^{\circ}$ С и разных выдержках, которые длились вплоть до 220 дней. В качестве жидкой фазы использовалась дистиллированная вода, которую брали по массе в отношении 1:1 к твердой фазе.

С увеличением длительности опытов при данной температуре вначале наблюдалось увеличение $W_{\rm MR}$, а затем наступало насыщение. С повышением температуры возрастала концентрация неразбухающих слоев (от 55% при 250°С до 90% при 450°С для фракции < 2 мкм). Во всех опытах смешанослойные фазы характеризовались фактором S=0 если при насыщении образцов этиленгликолем процент разбухающих слоев превышал содержание неразбухающих. Параллельно с определением структурных особенностей смешанослойных фаз проводилось

определение изотопного состава кислорода в растворе и твердой фазе. При каждой данной температуре величина δ^{18} О изменялась от значения 19.2%. установленного для исходного смектита, до 19.6% исходного раствора. С увеличением длительности опыта δ^{18} О достигало определенного постоянного значения. На рис. 42 показана зависимость между содержанием разбухающих слоев в иллит-смектитах и значениями δ^{18} О для раствора и твердой фазы. Хорошо видно, что при уменьшении содержания разбухающих слоев в иллитсмектитах параллельно с изменением порядка-беспорядка в чередовании разнотипных слоев т.е. с переходом от S = 0 к $S \ge 1$, резко увеличивалась скорость изотопного обмена. При этом сохранялась прямо пропорциональная зависимость между степенью иллитизации смешанослойных фаз и степенью изотопного обмена, что свидетельствует о том, что формирование иллитовых слоев сопровождается 100%-ным изотопным обменом. Более того, результаты экстраполяции к мономинеральному иллиту прямых, указанных на рис. 42, свидетельствуют о том, что при его формировании достигается равновесный изотопный обмен. Совокупность приведенных в этой работе данных также подтверждает вывод, что механизм иллитизации смектитов по крайней мере в экспериментальных условиях включает в себя как процессы трансформационных преобразований, так и прямой синтез [Whithey, Northrop, 1988]. Тем не менее необходима дальнейшая работа как по накоплению эмпирических данных, так и по проведению целенаправленных экспериментов для того, чтобы создать количественную модель, объясняющую все основные особенности структурного механизма иллитизации смектита.

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ПРОЦЕСС ИЛЛИТИЗАЦИИ СМЕКТИТОВ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Один из эффективных путей выявления факторов, от которых зависит процесс иллитизации смектитов, состоит в моделировании природных процессов в экспериментальных условиях. Постановка систематических целенаправленных опытов позволяет оценить роль различных параметров, проследить динамику процесса и т.п. К сожалению, подобные эксперименты можно проводить лишь в гидротермальных условиях в относительно короткое время, что, естественно, затрудняет непосредственное использование полученных данных при интерпретации природных процессов. Тем не менее вклад экспериментальных исследований в понимание механизма иллитизации смектитов в различных геологических обстановках трудно переоценить. Ниже мы рассмотрим результаты лишь тех работ, которые в той или иной степени раскрывают проблему влияния разных факторов на реакцию трансформации смектита в иллит.

Температура. Все экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что при прочих равных условиях с ростом температуры растет число неразбухающих слоев в иллит-смектитах.

Концентрация и состав щелочных и щелочноземельных катионов в растворах. Очевидно, что для иллитизации смектитов необходимо достаточное количество К в растворе. Ж. Уизей и Г. Нортроп [Whithey, Northrop, 1988] проводили опыты с исходными смектитами, добавляя в раствор разные концентрации К. При каждой заданной температуре содержание иллитовых слоев в иллит-смектитах не зависело от концентрации К в растворе, но с ее ростом увеличивалось общее содержание иллит-смектитов и изменялся состав сопутствующих минералов. Если опыты проводились только с К-насыщенными смектитами в дистиллированной воде, то результат реакции можно записать в виде

K-смектит
$$\xrightarrow{400^{\circ}\text{C}}$$
 иллит-смектит + Al - хлорит + кварц.

При увеличении концентрации К в растворе реакция принимала вид:

$$K$$
-смектит + K^+ $\xrightarrow{400^{\circ}C}$ иллит-смектит + кварц.

Г. Роберсон и Р. Лейхенн [Roberson, Lahann, 1981], а также А. Иноэ [Inoue, 1983] изучали влияние добавок Na, Ca и Mg в растор на процесс иллитизации исходно мономинеральных монтмориллонитов. Оказалось, что как скорость образования иллит-смектитов, так и появления упорядоченных фаз существенно задерживается присутствием перечисленных катионов. В идентичных условиях скорость замедления реакции катионами Na, Ca, Mg увеличивается в отношении 1:10:30. Эти данные свидетельствуют о том, что катионный состав природных поровых растворов играет важную роль в трансформации смектита в иллит.

Д. Эберл и Дж. Хауэр [Eberl, Hower, 1977] также исследовали преобразование смектитов в смешанослойные фазы, используя в качестве обменных катионов К и Na. В качестве исходных материалов использовали синтезированный бейделлит и монтмориллонит из Вайоминга. При наличии К наблюдалась известная реакция увеличения иллитовых слоев и степени упорядоченности иллит-смектитов с ростом температуры и времени выдержки. Для получения смешанослойных парагонит-смектитов требовались существенно более высокие температуры, что, очевидно, связано с более высокой энергией гидратации Na по сравнению с K.

Состав исходного смектита. Гидротермальные опыты показывают, что сапониты устойчивы до 400° С и выше, тогда как Al-содержащие диокта-эдрические смектиты легко трансформируются в иллит-смектиты. Однако конкретный результат при прочих равных условиях в существенной степени зависит от природы исходного минерала.

Э. Эберл с соавторами [Eberl, Hower, 1977] показали, что богатые алюминием смектиты преобразуются в иллиты с более высокой скоростью, чем смектиты с меньшим содержанием Al. Большое влияние исходного смектита на характер реакции иллитизации показал также A. Иноэ [Inoue, 1983].

Более того, Ж. Уизей и Г. Нортроп [Whithey, Northrop, 1988] использовали в качестве исходных четыре смектита, почти не отличающиеся по химическому составу. Все они насыщались катионами К, обрабатывались в идентичных гидротермальных условиях, но результат (в смысле концентрации слоев разного типа) отличался существенно.

Кинетика процесса иллитизации, оценка энергии активации для иллитизации смектитов. Для оценки параметров, определяющих скорость протекания реакции преобразования смектита в иллит, Д. Эберл и Дж. Хауер [Eberl, Hower, 1976] провели следующую серию экспериментов. В качестве исходного минерала они использовали бейделлит состава $K_{0,34}$ $Al_2(Si_{3,66}Al_{0,34}) \times O_{10}$ (OH)2, который с разной экспозицией подвергался гидротермальной обработке при 260, 300, 340, 390° С. Опыты продолжались в течение 250 дней. Для синтезированных иллит-смектитов определялась степень разбухаемости, т.е. концентрация смектитовых слоев. Оказалось, что для каждой данной температуры вплоть до 400° С в первом приближении имеет место следующая линейная зависимость:

$$\ln W_{\rm CM} = -k_T t, \tag{1}$$

где $W_{\sf CM}$ — концентрация смектитовых слоев, t — время опыта, k_T — константа при данной температуре T.

Константа k_T связана с температурой T и энергией активации E_a , необходимой для преобразования смектитового слоя в иллитовый, уравнением Аррениуса

$$k_T = \exp E_0 / RT,$$

$$\ln k_T = (E_a/R) (1/T).$$
 (2)

Так как значение k_T можно определить из уравнения (1), то, подставляя их в уравнение (2), легко найти величину $E_{\rm a}$, каторая оказалась в данном случае равной 19,6 ккал/моль. Авторы полагают, что данная энергия тратится на разрыв тетраэдрических связей, необходимых для повышения заряда 2:1 слоев за счет увеличения степени замещения Si на Al. Важно отметить, что близкие энергии активации были определены при кислотном выщелачивании Mg и Fe из октаэдрических сеток нонтронита и монтмориллонита (17—18 ккал/моль) и K из иллитов и глауконитов (19 ккал/моль).

Если бы процесс иллитизации смектитов контролировался только кинетическими параметрами, то при известной энергии активации $E_{\rm a}$ нетрудно априори подсчитать соотношения между температурой и временем, необходимым для получения иллит-смектитов с данной степенью разбухаемости. Такие расчеты выполнили Д. Эберл и Дж. Хауер, но оказалось, что их трудно применить непосредственно к природным процессам. Например, согласно расчетам при T 80° С миноминеральный смектит должен был бы трансформироваться за 10^5 лет в иллит- смектит с 80% иллитовых слоев. В третичных осадках зал. Коуст, описанного выше, при данной температуре разбухаемость 40% и время существования пород — десятки миллионов лет. Если бы процесс иллитизации контролировался кинетикой изменения той химической системы, которая использовалась в описываемой работе, то при T 80° С иллит-смектит с 40% разбухаемостью должен был бы давно исчезнуть.

Кислотность—щелочность среды. Д. Эберл и Дж. Хауер [Eberl, Hower, 1976] провели серию экспериментов по синтезу иллит-смектитов, используя в качестве исходного материала предварительно синтезированный бейделлит, насыщенный калием. Продуктом их реакции наряду с иллит-смектитом были кварц и каолинит. Появление последнего обусловлено относительно низкими значениями рН (4—5 после опыта), вследствие чего в растворе содержалась достаточно высокая концентрация реакционноспособных катионов Al и анионов SiO₂. Другими словами, процесс преобразования бейделлита сопровождался растворением по крайней мере части (если не всех) 2:1 слоев, за счет которых образовывались каолинит и кварц, а возможно, и иллит-смектит. Как уже отмечалось, энергия активации, необходимая для перевода смектитового слоя в иллитовый, в этих условиях равна 19,6 ккал/моль.

Г. Робенсон и Р. Лейхенн [Robenson, Lahann, 1981] для гидротермальных опытов качестве исходных использовали монтмориллониты Эксперименты проводились в более щелочных условиях (рН > 6), что препятствовало переводу АІ в раствор и предотвращало кислотное растворение минералов. Кроме того, избыток щелочных катионов затруднял вывод A13+ из раствора, даже если катионы Al^{3+} в нем присутствовали. В этих условиях процессы растворения-переотложения были блокированы, что замедляло темпы иллитизации и увеличивало интервал значений $W_{
m un}$, при которых осуществлялось твердофазовое превращение. Следующие дополнительные экспериментальные факты подтвердили этот вывод: энергия активации, необходимая для иллитизации смектитового слоя, увеличилась до 30 ккал/моль; наблюдалось подобие морфологии частиц исходных смектитов и новообразованных фаз. Таким образом, переход от условий, благоприятствующих твердофазовым превращениям, к условиям, в которых предпочтительнее процессы новообразования, может в существенной степени определяться значениями рН среды.

Достоверность определения содержания смектитовых слоев по степени разбухаемости иллит-смектитов, насыщенных этиленгли-колем. Ж. Уизей и Г. Нортроп [Whitney, Northrop, 1988] гидротермально обрабо-154

тали К-насыщенные мономинеральные смектиты и для полученных таким образом иллит-смектитов определили концентрацию разбухающих и неразбухающих слоев. Затем продукты опытов были насыщены катионами Na и оказалось, что процент разбухаемых слоев в таким образом обработанных иллит-смектитах существенно выше. Этот результат свидетельствует о том, что некоторые из 10-ангстремовых слоев в синтезированных иллит-смектитах не являются иллитовыми, поскольку в их межслоях катионы K оказались не закрепленными и легко обменивались на Na. Авторы подчеркивают, что экспериментально определенные скорости реакции иллитизации смектитов могут не соответствовать природным еще и потому, что в синтезированных иллит-смектитах завышено содержание иллитовых слоев.

Факторы, благоприятствующие фиксации калия. Этому вопросу посвящен ряд исследований [Inoue, 1083; Whitney, Northrop, 1988; Eberl et al., 1986; и др.]. А. Иноэ [Inoue, 1983] заключил, что при прочих равных экспериментальных условиях концентрация K, зафиксированного в межслоях иллит-смектитов, растет с увеличением температуры, pH и концентрации K в растворе.

Наиболее существенным в понимании роли разных аспектов формирования иллит-смектитов является тот факт, что катионы К способны необратимо фиксироваться в межслоях мономинеральных смектитов даже при температуре 25° С [Inoue, 1983; Eberl et al., 1986]. Значимость этого факта связана со следующими обстоятельствами.

Согласно приведенным выше данным, эпигенетическая иллитизация глинистых сланцев, так же как возникновение иллит-смектитов в результате гидротермального изменения пород, требует повышенных температур и длительности протекания реакции. Тем не менее хорошо известно существование смешанослойных иллит-смектитов, не подвергавшихся воздействию повышенных температур. В свете этих данных Д. Эберл с соавторами [Eberl et al., 1986] попытались оценить влияние на К-насыщенные смектиты многократных циклов смачивания — высушивания (С—В) как одного из возможных механизмов, ответственного за появление иллит-смектитов при низких температурах.

Для исследования были выбраны мономинеральные смектиты, отличающиеся составом, величиной и локализацией отрицательного заряда 2:1 слоев. После насыщения образцов катионами К и последующих циклов С-В образовались неупорядоченные иллит-смектиты с концентрацией иллитовых слоев от 3 до 43%. Следует подчеркнуть, что в данном случае речь идет о межслоях, необратимо зафиксировавших катионы К, поскольку после циклов С-В образцы подвергались насыщению в растворах 1N NaCl или 0,1 N SrCl₂. Такая обработка исключала наличие 10-ангстремовых слоев, в которых катионы К не были достаточно прочно, как в иллитах, связаны с 2:1 слоями. Процент иллитовых слоев в иллит-смектитах оказался прямо пропорционален величине общего слоевого заряда исходных смектитов. Очень показательным оказался тот факт. что смектиты, насыщенные катионами На и помещенные в дистиллированную воду вместе с К-содержащими минералами (полевой шпат, флогопит), после циклов С—В формировали смешанослойные иллит-смектиты с такой же концентрацией иллитовых слоев, как и в случае предварительного насыщения смектитов катионами К. Следовательно, в присутствии смектитов происходит растворение калиевых полевых шпатов и калиевых слюд за счет экстракции К из их структуры. Скорость иллитизации не изменяется при добавлении в раствор 0.5N NaCl. 0.5KCl и HCl (рН=3,6), но существенно возрастает в 0,5 N растворе КОН. В последнем случае, кроме того, повышается общий отрицательный заряд 2:1 слоев в иллитсмектитах, т.е. в процессе С-В происходит не только механическое смещение и развороты слоев, но и химические реакции. Эти результаты в совокупности с данными электронографического анализа, описанными выше, свидетельствуют о том, что процессы смачивания—высушивания могут приводить к образованию

смешанослойных структур иллит-смектитов в природных условиях при поверхностной температуре. Не менее важный результат состоит в том, что циклы С—В ускоряют экстракцию К из К-содержащих минералов в осадках и почвах. Очевидно, фиксацию калия смектитами за счет циклов С—В можно ожидать в почвах, дельтах, затопляемых прериях [Eberl et al., 1986].

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ПРОЦЕСС ИЛЛИТИЗАЦИИ СМЕКТИТОВ ПРИ РЕГИОНАЛЬНОМ ЭПИГЕНЕЗЕ, РАСЧЕТ КИНЕТИКИ

Благодаря детальным исследованиям постседиментационных изменений осадков разного возраста в районе зал. Коуст (штат Texac, США) [Hower et al., 1976; Perry, Hower, 1072; Weaver, Beck, 1971; Bruce, 1984] первоначально впечатление, что анализ смешанослойных иллит-смектитов позволит иметь чувствительный индикатор для оценки термальной истории пород и степени их эпигенетических изменений. Экспериментальные работы по синтезу иллит-смектита и кинетике процесса иллитизации не исключали такую возможность [Eberl, Hower, 1976]. Отложения зал. Коуст могли служить эталоном изменения пелитовых осадков с глубиной погружения с умеренно низким градиентом возрастания температур (20-25° С/км). Залегание этих пород в тектонически спокойном районе обусловило то крайне важное обстоятельство, что современные температуры, полученные при прямом измерении на разных глубинах, с большим основанием можно рассматривать как максимальные палеотемпературы. По этим причинам эмпирические кривые зависимости процента иллитизации иллит-смектитов от температуры, построенные Дж. Хауером с соавторами [Hower et al., 1976] и рядом других исследователей, на протяжении ряда лет использовали как "палеотермометры".

Существенным здесь было и то, что тенденции в изменении минералогического и химического состава при переходе от современных к палеозойским глинистым сланцам, по данным Дж. Хауера с соавторами [Hower et al., 1976], оказались такими же, как в случае пород третичного возраста в процессе эпигенетического преобразования (см. с 133). Следовательно, пример осадков зал. Коуст демонстрировал, что в единой изохимической последовательности постседиментационных преобразований закономерности в минералогических преобразованиях контролируются повышающимися температурами. Однако при каждой данной температуре и при очень длительном времени залегания породы можно получить такой же результат, что и при более высокой температуре. Поэтому возраст пород также оказывает влияние на степень эпигенетического преобразования пород. Например, Ж. Хоффман и Дж. Хауер [Hoffman, Hower, 1979] показали, что при одинаковой температуре и глубине погружения степень иллитизации третичных осадков выше, чем в случае более молодых плиоцен-плейстоценовых пород.

Однако в последние годы появляется все больше работ, демонстрирующих резкие отклонения от тех закономерностей, которые были установлены ранее [Velde e₱ al., 1986; Jennings, Tompson, 1986; Shoonmaruer et al., 1986; Ramseyer, 1984; Ramseyer, Boles, 1986; Elliott, Aronson, 1987]. Это значит, что температура и возраст не являются единственными ключевыми параметрами, которые определяют степень иллитизации смектита. Очевидно, что возникновение той или иной минеральной ассоциации в последовательной серии пород, подвергнутых региональному эпигенезу, должно зависеть от литолого-фациальной обстановки породообразования, тектонического положения, давления и состава флюидов, внутреннего строения глинистых сланцев (текстуры, проницаемости, состава исходного материала), градиента нарастания температур, доступности калия, скорости погружения или времени существования породы при данной 156

температуре и т.д. Ниже мы рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих роль некоторых из перечисленных выше факторов в процессе иллитизации смектита.

Выразительным примером такого рода являются результаты работы К. Рамзейера и Дж. Боулса [Ramseyer, Boles, 1986], в которой изучались смешанослойные
иллит-смектиты в песчаниках и сланцах пород третичного возраста,
расположенных в бассейне Сан Джоуквин (штат Калифорния, США). Важно
отметить, что осадки данного бассейна имели фактически тот же возраст, что и
породы зал. Коуст, исследованные Д. Хауером с соавторами [Hower et al., 1976].
Бассейн Сан Джоуквин сложен осадками миоценового и более молодого
возраста, мощность которых нарастает с окраин и в центре бассейна достигает
7км. С востока осадки комформно наложены на плутонический комплекс СьерраНевада, на юге и на западе ограничены тектоническими нарушениями Уайт Волф
и Сан Андре соответственно. Утверждается, что в третичный и более поздние
периоды в этом бассейне отсутствовали какие-либо заметные тектонические
поднятия, т.е. в нем сохранялась естественная последовательность погружения
пород. На восточном крае бассейна осадки отлагались в неморских обстановках,
которые по направлению к западу сменялись мелководными морскими фациями.

Основная масса бассейна заполнена сланцами, хотя также присутствуют изолированные песчаные тела турбидитов, многие из которых являются интенсивными производителями нефти и газа. Песчаники принадлежат к аркозовому типу и в равных пропорциях содержат кварц и полевые шпаты. Породы вскрывались серией скважин, пробуренных на глубины до 6765 м. Как и в случае осадков зал. Коуст, в данном случае предполагалось, что современные температуры являются палеотемпературами. Методами рентгеновской дифракции и рентгеновского микрозондового анализа было изучено очень большое число образцов, представлявших выделенные из породы глинистые фракции <2 мкм. Оказались, что в породах миоценового возраста глины в сланцах представлены в основном иллитсмектитами, а в песчаниках наряду с ними широко распространены каолиниты. Главная особенность исследованных минералов состоит в том, что при одной и той же температуре степень иллитизации иллит-смектитов в породах бассейна Сан Джоуквин значительно меньше, чем в осадках зал. Коуст, несмотря на их одинаковый возраст. Так, при 130° С во многих миоценовых образцах из бассейна Сан Джоуквин содержится 60-90% смектитовых слоев, тогда как в иллит-смектитах из осадков зал. Коуст — в среднем 30%.

Еще одна особенность состоит в том, что переход от высокоразбухающих к низкоразбухающим иллит-смектитам осуществлялся в узком температурном интервале (10—20° С). Для сравнения отметим, что в случае зал. Коуст этот интервал равнялся 80° С для миоценовых и 40° С для олигоценовых отложений. В поисках ответа на причины "аномального" поведения иллит-смектитов авторы обсудили возможное влияние на ход реакции иллитизации температуры, источников K, состава растворов, проницаемости, особенностей состава смектитов в осадках зал. Коуст и описываемого бассейна. Их вывод состоял в том, что все эти факторы в первом приближении либо аналогичны в обоих регионах, либо их роль не могла оказать существенного влияния на скорость преобразования смектита в иллит. Единственный параметр, который, по мнению Д. Хауэра с соавторами, мог оказать решающее воздействие на замедление темпов иллитизации, связан со временем нахождения породы при данной температуре.

Основанием для такого вывода послужил тот факт, что образцы с очень высокой разбухаемостью ($W_{\rm CM}=90\%$) были найдены при $T>120^{\circ}$ С среди пород, перекрытых мощным слоем (до 2500 м) плейстоценовых пород, тогда как образцы с меньшей разбухаемостью ($W_{\rm CM}=30\%$) были перекрыты значительно более тонким слоем молодых третичных пород (< 900 м). В первом случае время существования пород при температурах $100-120^{\circ}$ С составляло 2,0-2,1 млн лет,

тогда как во втором — 2,5 млн лет. В настоящее время, по-видимому, еще рано утверждать, что именно этот фактор определил столь резкие изменения в скорости иллитизации иллит-смектитов в породах исследуемого бассейна. В то же время нет сомнений, что период существования пород при каждой данной температуре следует отнести к числу основных факторов, контролирующих интересующие нас процессы.

В работах С. Дженнингса и Г. Томпсона [Jennings, Thompson, 1986] и Б. Вельде с соавторами [Velde et al., 1986] приводится сравнение осадков зал. Коуст с породами, погружение которых сопровождалось очень высоким геотермическим градиентом (до 100° С/км). С. Дженнингс и Г. Томпсон изучали минералогический состав молодых плиоцен-плейстоценовых осадков, слагающих дельту р. Колорадо в долине Империал (штат Южная Калифорния, США).

Одна из особенностей пород, слагающих долину Империал, заключается в том, что одна и та же субповерхностная минеральная ассоциация встречается при сходных температурах на всей площади долины независимо от глубины погружения пород. Это означает, что температура, а не давление является основным фактором, ответственным за минералогические реакции в данном регионе. Осадки дельты р. Колорадо отличает от пород зал. Коуст то, что в первом случае удалось наблюдать переход иллит-смектита практически до мономинерального иллита, тогда как во втором — лишь до $W_{\rm ил}$, равного 80%. Авторы отмечают, что выбранный ими объект исследования представляется идеальным для изучения минеральных преобразований, связанных с эпигенезом, так как его отличает выдержанная литологическая однородность и четко ограниченный возрастной интервал (1-2 млн лет), в течение которого осуществлялись все стадии иллитизации смектита вплоть до появления иллита. В этих условиях лишь температура, но не разница в возрасте или составе исходных пород, определяла степень эпигенетической переработки иллит-смектита. Химический состав пород, находящихся на разной глубине, оказался очень близким. Напротив, для состава фракции < 2 мкм наблюдалось увеличение содержания K и Al и уменьшение — Si. Следовательно, минералогические реакции, связанные с эпигенезом, протекали за счет перераспределения химических элементов из более крупных фракций к более мелким.

На рис. 43 и 46 сравниваются зависимости степени иллитизации иллит-смектита от температуры для отложений зал. Коуст и двух размерных фракций (< 0,1 и < 2 мкм) для осадков дельты р. Колорадо. Хорошо видно, что одна и та же степень иллитизации иллит-смектитов в более молодых отложениях достигается при более высоких температурах, что в общем согласуется с представлениями о роли соотношения время—температура. Обращает внимание тот факт, что все кривые пересекаются при 170° С, превышение которой в случае плиоценплейстоценовых осадков сопровождается переходом от иллит-смектитов с S = 1 к иллит-смектитам с S=2 и появлением диагенетического хлорита. Более того, при 210° С реакция иллитизации завершается. На основании этих данных авторы пришли к выводу, что до 175° С реакция иллитизации контролируется кинетическими параметрами, тогда как при Т выше 175° С минералогические изменения определяются прежде всего температурой и мало, а может быть, и совсем не зависят от времени. Об этом же, по-видимому, свидетельствует и то, что кривые $W_{\text{ил}} = f(T)$ для разных фракций сливаются на рис. 43 при T 180° С. Ниже этой температуры скорость иллитизации в более тонкой фракции выше, чем в более грубой.

Б. Вельде с соавторами [Velde et al., 1986] на примере изучения глинистых фракций из верхнемеловых пород, относительно маломощных (до 2,5 км), дельты р. Нигер также обнаружили, что синхронно с переходом от иллит-смектитов с S=1 к иллит-смектитам с S=3 появляется аутигенный хлорит, реакция происходит при T 180°C, а главное, как и в случае молодых отложений дельты 158

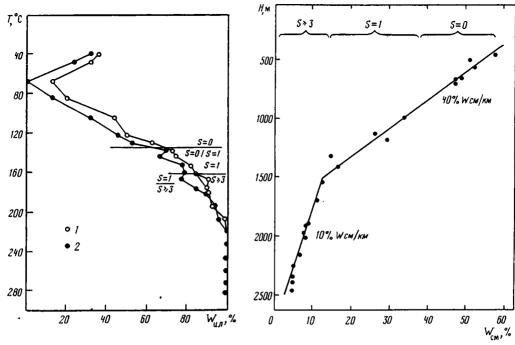


Рис. 43. Изменение содержания иллитовых слоев в смешанослойных структурах иллит-смектит в зависимости от температуры (осадки дельты р.Колорадо) [Jennings, Thompson, 1986]

 $1.2 - \Phi$ DAKUHH, MKM: 1 - < 0.1, 2 - < 2

Рис. 44. Изменение содержания смектитовых слоев в смешанослойных иллит-смектитах в зависимости от глубины погружения осадков в дельте р. Hurep [Velde et al., 1986]

р. Колорадо, при достижении этой температуры происходит резкое изменение скорости иллитизации (см. рис. 44). Этот факт также свидетельствует о том, что имеется критическое значение температуры, выше которой ее роль становится доминирующей.

Связь внутреннего строения сланцев со скоростью иллитизации иллитсмектитов четко продемонстрировал Дж. Ховард [Howard, 1987] на примере олигоценовой формации Фрио (штат южный Техас, США). В интервале глубин 2160—2240 м у иллит-смектитов, входящих в состав глинистых сланцев, наблюдались столь сильные и неритмичные колебания степени разбухаемости иллит-смектитов, которые не представлялось возможным объяснить в рамках тех закономерностей, которые описаны выше. Оказалось, что в этом 60-метровом интервале чередуются плотные массивные сланцы, содержащие иллит-смектит с $W_{\rm CM}$ =60+95%, с расслоенными, в которых смешанослойные иллит-смектиты характеризовались значительно меньшей разбухаемостью ($W_{\rm CM}$ =45+80%). В пределах всей колонки общее содержание К в породе было одинаковым независимо от строения сланцев. Очевидно, что в данном случае степень проницаемости пород оказала решающее влияние на характер распределения иллит-смектитов с разной степенью иллитизации.

В ряде случаев нарушение закономерностей в распределении степени разбухаемости иллит-смектитов может оказаться индикатором особенностей тектонической истории исследованного региона. Например, изучение иллит-смектитов в породах о-ва Барбадос показало, что с увеличением глубины содержание иллитовых слоев изменяется зигзагообразно, т.е. вначале увеличивается, затем уменьшается и снова увеличивается [Schoonmaker et al., 1986]. Анализ этих данных в совокупности с другими геологическими наблюдениями позволил реконструировать картину тектонических нарушений и деформаций пород в этом районе.

Выше уже неоднократно отмечалсь, что в большинстве случаев в тектонически спокойных районах при умеренно низких градиентах температур процессы эпигенеза происходят в почти закрытых системах, в частности, из-за низкой проницаемости пород. Это обстоятельство является одной из причин существования в сланцах микрообстановок, в которых протекают существенно разные эпигенетические процессы. Например, разница обломочного материала или локальные изменения состава флюидов могут привести к возникновению разных аутигенных минералов или их ассоциаций, обусловливая локальную гетерогенность минералогического состава глинистых пород. Важно подчеркнуть, что масштабы этой неоднородности могут проявляться на шкале от первых долей микронов до десятков ангстрем. Протекающие на этом уровне реакции в зависимости от микрообстановки могут включать в себя трансформационные процессы, растворение—переотложение и создавать растворы, по-разному изменяющие обломочные минералы, входящие в состав породы.

В этом отношении показательна работа Дж. Ахна и Д. Пикора [Ahn, Peacor, 1987], которые с помощью ЭМВР и АЭМ доказали, что в осадках зал. Коуст эпигенетические изменения смектитов связаны не только с их иллитизацией, но и с перекристаллизацией в каолинит. Каолинит синтезируется одновременно с иллитом и иллит-смектитом и образует с ними тонкие взаимные прорастания на шкале десятков и сотен ангстрем. Каолинитовые пакеты в пределах матрицы смектита наблюдаются в таких же соотношениях, как и иллитовые пакеты. Толщина каолинитовых пакетов растет с глубиной. Механизм роста каолинита такой же, как и иллита, т.е. происходит за счет растворения смектитовых слоев в микрообстановках, лишенных К, при латеральном росте. Диффузия катионов Si, Al, Mg, Fe и др. обеспечивается каналами вдоль краевых дислокаций.

Выше уже упоминалось, что Д.Эберл и Дж. Хауер [Eberl, Hower, 1976] на основе результатов по гидротермальной обработке К-бейделлита и определения энергии активации $E_{\rm a}$, необходимой для перевода смектитового слоя в иллитовый, пытались реконструировать кинетику процесса иллитизации смектитов. При этом они исходили из линейной зависимости между $\ln W_{\rm cm}$ и временем реакции. Расчеты показывают, что при умеренных температурах процессы иллитизации должны были бы завершиться за 10^5-10^6 лет, тогда как в природных условиях при гораздо более длительных сроках захоронения пород и тех же температурах иллит-смектиты характеризуются высокой разбухаемостью. Более того, процесс иллитизации обычно либо приостанавливается, начиная с иллит-смектитов, у которых $W_{\rm u,n} \ge 80\%$ (осадки зал. Коуст), либо резко замедляется (осадки дельты рек Нигер и Колорадо).

А. Питт [Pytte, 1982] использовал более сложные кинетические зависимости $\ln W_{\rm CM}$ от T, чтобы добиться общего соответствия расчетных и наблюденных зависимостей степени иллитизации от температуры. Однако его подход носит явно выраженный формальный характер.

Недавно С. Бетке и С. Алтейнер [Bethke, Altaner, 1986] разработали новый подход к проблеме расчета скорости иллитизации, которая соответствовала бы природным наблюдениям. В основе их подхода лежат следующие предположения: 1) преобразование смектита в иллит осуществляется послойно путем твердофазового преобразования; 2) вероятность преобразования смектитового слоя в иллитовый зависит от типа ближайших соседних слоев; 3) энергия активации для трансформации какого-то смектитового слоя в иллитовый зависит от типа ближайших слоев, окружающих его сверху и снизу; 4) скорость иллитизации прямо пропорциональна содержанию смектитовых слоев.

Практическая реализация этих условий осуществлялась путем математического моделирования процесса иллитизации смектитов с помощью метода Монте-Карло и ЭВМ. В качестве исходной использовали модель, состоящую из нескольких сотен кристаллов иллит-смектита, каждый из которых содержал 16 силикатных 2:1 слоев. Первоначально предполагалось, что все кристаллы являются смектитами. Затем для фиксированных значений $W_{\mathbf{u}_{\mathbf{n}}}$ (они изменялись последовательно от 0 до 1 с определенным шагом) смектитовые слои методом случайных выборок в пределах случайно выбранных кристаллов замещались иллитовыми. Процедура эта осуществлялась следующим образом. Очевидно, что для каждого случайно выбранного смектитового слоя (обозначим его буквой В) возможны три варианта для ближайшего окружения: 1) ВВВ: 2) ВВА или АВВ: 3) АВА, где буква А означает иллитовые слои. Другими словами, в общем случае смектитовый слой, выбранный в качестве кандидата для трансформации в иллитовый, может иметь ближайшими соседями либо два, либо один, либо может не иметь ни одного смектитового слоя. Задача состояла в том, чтобы для каждого из этих вариантов найти такие вероятности, используя которые при машинной процедуре преобразования смектита при каждом среднем значении $W_{
m u, n}$ в моделях реализовывалось бы случайное распределение иллитовых и смектитовых слоев, по крайней мере до $W_{\mu\pi} \le 65\%$.

В большинстве случаев это соотношение наблюдается для природных постседиментационно измененных иллит-смектитов. Обозначим через p_0, p_1, p_2 вероятности перехода смектитового слоя в иллитовый при условии, что среди его ближайших соседей нет иллитовых слоев (индекс 0), есть один или два из них (соответственно индекс 1 и 2). Результаты математического моделирования показали, что при $p_0 = 0.5, p_1 = 1.0$ и $p_2 \le 0.1$ реализуются модели, в которых в интервале $0 < W_{\rm ил} < 0.65$ распределение слоев разного типа мало отличается от статистики Маркова с S = 0. Смысл коэффициентов p_i (i = 0.1 или 2) в том, что смектитовые слои с определенной i-й конфигурацией соседей имеют определенную реакционную способность.

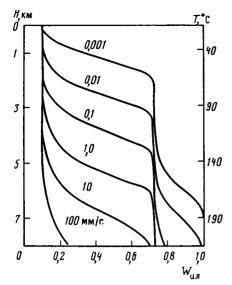
В данном конкретном случае реакционная способность смектитовых слоев, имеющих среди ближайших соседей иллитовый слой, оказывается выше $(p_1=1,0)$, чем для смектитовых слоев, окруженных идентичными слоями $(p_0=0,5)$. Физический смысл данного приближения в том, что увеличение концентрации иллитовых слоев одновременно сопровождается ростом слоевых последовательностей, состоящих только из иллитовых слоев. Связано это с тем, что иллитизация конфигураций типа ABA должна происходить в последнюю очередь, практически после того как все остальные конфигурации будут в модели исчерпаны. Следует отметить, что для того чтобы смоделировать иллитсмектиты с $S \geqslant 1$, потребовалось, как и следовало ожидать, изменить соотношения между p_0, p_1 и p_2 . В частности, лучшее соответствие между рассчитанными и экспериментальными дифракционными кривыми для иллит-смектитов с $S \geqslant 2$ получалось для моделей, рассчитанных при $p_0 = p_1 = 1,0$ и $p_2 \leqslant 0,1$. Это еще один довод в пользу необходимости перехода на каком-то этапе от твердофазового механизма к новообразованиям путем растворения-переотложения

Второй этап в рассматриваемом приближении состоял в том, чтобы с энергетических позиций учесть разную реакционную способность иллитовых слоев, имеющих разное окружение. Другими словами, скорость превращения смектитовых слоев в иллитовые должна рассматриваться как сумма трех скоростей, разных для каждой i-й конфигурации.

Следовательно, согласно С. Бетке и С. Алтайнеру [Bethke, Altaner, 1986], общее изменение числа смектитовых слоев N в иллитовые в единицу времени равно

 $dN/dt = dN_0/dt + dN_1/dt + dN_2/dt.$

(1)



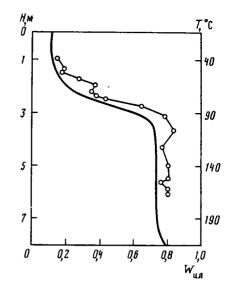


Рис. 45. Зависимость содержания иллитовых слоев смешанослойных иллит-смектитов от глубины и скорости (в мм/г.) погружения пород [Altaner, Bethke, 1988]

Рис.46. Сравнение экспериментальной и рассчитанной (сплошная линия) кривых изменения $W_{\rm MJ}$ с глубиной погружения пород

Расчет произведен для случая олигоцен-миоценовых пород зал.Коуст (штат Texac, CiliA) [Altaner, Bethke, 1988]

В соответствии с одним из перечисленных выше постулатов для каждой конкретной конфигурации скорость изменения смектитовых слоев можно записать в виде

$$dN_i/dt = -k_i N_i, (2)$$

$$k_i = A \exp \left(-E_i / RT\right). \tag{3}$$

Здесь N_i — смектитовые слои, имеющие i-е окружение; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; E_i — энергия активации для перехода смектитового слоя в иллитови для i-й конфигурации; A — константа, значение которой подбирается так, чтобы получить приемлемые результаты. Комбинации (1) и (2) приводят к соотношению

$$1/W_{\rm CM}dW_{\rm M,T}/dt = x_0k_0 + x_1k_1 + x_2k_2,\tag{4}$$

где $x_i = N_i/N$ — доля смектитовых слоев с i-м окружением. Если учесть, что, по определению,

$$p_0/p_1 = k_0/k_1 = \exp[(E_1 - E_0)/RT]$$
 u $p_1/p_2 = k_1/k_2 = \exp[(E_2 - E_1)/RT]$,

то, при известных p_0 , p_1 , p_2 и E_1 нетрудно определить все параметры, необходимые для использования уравнения (4). Значения p_0 , p_1 , p_2 были определены выше, а энергия активации E_1 принималась равной 18 ккал/моль в соответствии с экспериментальными результатами Д. Эберла и Дж. Хауера [Eberl, Hower, 1976].

На рис. 45 приведены кривые изменения $W_{\rm ил}$ в зависимости от глубины залегания породы при условии, что геотермальный градиент равен 25° С/км. Скорость иллитизации контролируется энергиями активации для разных слоевых конфигураций, с одной стороны, и скоростью погружения пород — с другой. Последний параметр тесно связан с возрастом пород. Резкие замедления 162

скорости иллитизации, которые проявляются с определенных значений $W_{\rm ил}$, при относительно низких скоростях погружения пород обусловлены высокой энергией активации для конфигурации ABA. Показательно, что при высоких скоростях погружения пород даже на глубинах 4—5 км смектитовые слои в иллит-смектитах должны абсолютно преобладать над иллитовыми. На рис. 46 приведены результаты сравнения кривых $W_{\rm ил}-f(T)$, полученных на основе природных наблюдений Дж. Хауера с соавторами [Hower et al., 1976] и на основе описанной выше модели. Скорость погружения пород была оценена в 0,02 см/год в соответствии с возрастным интервалом изученного разреза.

На основе данных, показанных на рис. 45, можно объяснить результаты, полученные К. Рамсейером и Дж. Боулсом [Ramseyer, Boles, 1986], согласно которым в миоценовых осадках долины Сан Джоуквин иллит-смектиты даже на глубине около 4 км содержат всего 20% иллитовых слоев. Естественно, что сделан лишь первый шаг на пути объяснения процесса иллитизации смектитов о генетической точки зрения, пока представляется возможным предсказывать поведение иллит-смектитов только для геологических обстановок, достаточно контрастных по темпам погружения пород, для умеренно низких значений геохимического градиента и т.п.

ОСОВЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ИЛЛИТ-СМЕКТИТОВ

Хотя смещанослойные иллит-смектиты встречаются во многих геолообстановках, их общей особенностью является то, что распространены лишь в породах сиалического типа. С этим связано то, что основные области образования иллит-смектитов ограничены главным образом постседиментационными изменениями континентальных осадочных пород, гидротермально переработанными кислыми или пилитовыми породами и метасоматитами стекловатого пеплового материала. В этих условиях трудно ожидать резких вариаций в составе октаэдров и тетраэдров 2:1 слоев, относимых к смектитам и иллитам. Априори можно утверждать, что в октаздрах иллитовых и смектитовых слоев преобладают катионы Al, хотя доля двухвалентных катионов Fe и Mg, как правило, выше в смектитовых слоях. Столь же очевидна более высокая степень замещения Si на Al в тетраэдрах и резкое преобладание K в иллитовых слоях. Лишь в качестве второстепенной особенности можно отметить, что многие иллит-смектиты гидротермального генезиса и некоторые К-метабентониты характеризуются меньшей, чем осадочные иллит-смектиты, степенью железистости. В этих условиях в отличие от рассмотренных выше смектитов своеобразие иллит-смектитов определяется не столько вариациями химического состава, сколько концентрацией и порядком чередования иллитовых и смектитовых слоев.

В качестве примера характера изменения состава осадочных иллит-смектитов, связанного с увеличением иллитовых слоев в процессе эпигенеза, приведем усредненные по многим индивидуальным частицам структурные формулы иллит-смектита из осадков зал. Коуст [Ahn, Peacor, 1986]:

Глубина 1550 м;
$$W_{\rm ил}$$
=20%; (Si_{3,75}Al_{0,25}) (Al_{1,48}Fe_{0,34}Mg_{0,18}) K_{0,16}Na_{0,13}O₁₀ (OH)₂. Глубина 5500 м; $W_{\rm ил}$ =80%; (Si_{3,40}Al_{0,60}) Al_{1,69}Fe_{0,19}Mg_{0,12}) K_{0,63}Na_{0,01}O₁₀ (OH)₂.

Основная проблема сводится к тому, чтобы раздельно оценить состав иллитовых и смектитовых слоев у иллит-смектитов в ходе их направленных преобразований и выяснить, в какой степени они изменяются и изменяются ли вообще. Если таких изменений в индивидуальных слоях нет, то общий состав

иллит-смектитов будет зависеть только от соотношения иллитовых и смектитовых слоев. Последний вывод является важным с термодинамической точки зрения, так как при условии постоянства состава иллитовых и смектитовых слоев ряд иллит-смектита от смектита до иллита можно рассматривать как твердый раствор. Естественно, что не следует ожидать постоянства составов иллитовых и смектитовых слоев в иллит-смектитах разного генезиса. Тем не менее интересно установить, в какой степени остаются неизмененными составы иллитовых и смектитовых слоев в процессе эволюции смешанослойных фаз.

Ответ на этот вопрос важен как для понимания механизма образования иллитсмектитов, так и для оценки возможности термодинамического описания поведения иллит-смектитов в заданных физико-химических условиях.

Анализу химических составов иллит-смектитов разного генезиса посвящен ряд работ [Sródón et al., 1986; Brusewitz, 1986; Velde, Brusewitz, 1986; Nadeau, Baine, 1986; Inoue et al., 1987; Ramseyer, Boles, 1986].

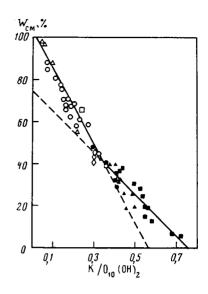
Я. Шродон с соавторами анализировали химические составы иллит-смектитов из эпигенетически измененных силурийских (Уэлс, Борделенд, Великобритания), меловых (штат Монтана, США), верхнекарбоновых (угленосная формация Верхней Силезии, Польша) бентонитов. Основной результат их исследований представлен графически на рис. 47, отражающем зависимость концентрации смектитовых слоев $W_{\rm CM}$ в иллит-смектитах от содержания в образце необратимо фиксированного К. Хорошо видно, что эта зависимость описывается двумя прямыми, пересекающимися в точке с $W_{\rm CM}$ =0,42. Точки, соответствующие более высоким концентрациям разбухающих слоев, отображают иллит-смектиты с фактором ближнего порядка S=0, точки с меньшими значениями $W_{\rm CM}$ отображают иллит-смектиты с фактором S>1. Это означает, что переход от иллит-смектита с S=0 к иллит-смектиту с S>1 сопровождается изменением состава иллитовых слоев по крайней мере с точки зрения степени заселенности межслоев катионами К.

Другими словами, при относительно высоких концентрациях смектитовых слоев для создания иллитовых межслоев с необратимой фиксацией К требуется меньшее его содержание, чем для иллит-смектитов, у которых $W_{\rm cm} < 0.42$. Экстраполяция прямых на рис. 47 приводит к заключению, что на половину содержания элементарной ячейки, т.е. на одну позицию для межслоевого катиона, приходится 0,55 K для иллит-смектитов, у которых $0,42 \le W_{\text{cm}} \le 1,$ и 0,75 K для иллит-смектитов, у которых $W_{\rm cm} < 0.42$. Несмотря на прецизионные измерения значений $W_{\rm cm}$ и максимально аккуратное определение химического состава иллит-смектитов, результаты этой работы не являются вполне корректными. Это связано с тем, что концентрацию иллитовых и смектитовых слоев, определенную на основе рентгеновских данных, нельзя непосредственно сопоставлять с содержанием К в образце с целью определения степени заселенности иллитовых позиций. Связано это с тем, что рентгеновские данные предварительно должны быть скорректированы таким образом, чтобы учесть смектитовый характер внешних поверхностей смешанослойных кристаллов. Эта корректировка должна внести существенные изменения в результаты из-за экстремально малой толщины областей когерентного рассеяния. Например, для смешанослойных кристаллов из десяти слоев, содержащих 95% иллитовых и 5% смектитовых слоев (по данным рентгеновской дифракции), процент реальных смектитовых межслоев будет равен 14,5%, т.е. на 10% выше. Соответственно степень заселенности иллитовых позиций (при том же химическом составе иллитсмектитов) катионами К существенно возрастет.

Таким образом, если выводу с разной степени заселенности иллитовых межслоев в иллит-смектитах с S=0 и $S\geqslant 1$, по-видимому, можно полностью доверять, то к количественным оценкам этой заселенности надо относиться как к

Рис.47. Соотношение между содержанием смектитовых слоев $W_{\rm CM}$ в смешанослойных иллит-смектитах и содержанием K, рассчитанным из химического анализа на анионный каркас $O_{10}({
m OH}_2\,({
m Srodon}\,{
m et\,al.},1986)$

существенно заниженным. Выше отмечалось, что смена заселенности иллитовых позиций при переходе от илит-смектитов с S=0 к иллит-смектитам с S≥1 может происходить как результат смены твердофазового механизма на механизм новообразования. К несколько иным выводам пришли Б. Вельде и Ф. Брусевитц (Velde, Brusewitz, 1986]. Они проанализировали химические составы иллит-смектитов трех генетических типов: глинистых сланцев. подвергнутых эпигенезу (по данным Дж. Хауера и Т. Моутта [Hower, Mowatt, 1966]), гидротермально измененных кислых туфов (по данным A. Иное [Inoue et al., 1978]) и К-бентонитов (по данным А. Брусевитц [Brusewitz, 1986]). В пределах каждого



региона наблюдались четкие корреляции между емкостью катионного обмена. содержанием обменных и необменных катионов, концентрацией смектитовых слоев. Эти результаты позволили заключить, что в первом приближении состав индивидуальных иллитовых и смектитовых слоев независимо концентрации остается одним и тем же для всей серии иллит-смектитов в конкретной последовательности. Это весьма важный вывод, поскольку если он действительно справедлив, то во всех трех геологических обстановках (осадочные породы, гидротермально измененные туфы и К-метабентониты) преобразование смешанослойных иллит-смектитов контролируют одни и те же факторы. Различие в составе иллитовых и смектитовых слоев в иллит-смектитах разных геологических обстановок, по-видимому, определяются значительной степени особенностями состава исходных пород. С другой стороны, можно предполагать, что особенности состава иллит-смектитов, унаследованные от материнских пород, могут оказывать определенное влияние на их термальную стабильность.

ДИНАМИКА ПРЕОВРАЗОВАНИЯ Fe-СМЕКТИТОВ В СЕЛАДОНИТЫ В РУДОНОСНЫХ ОСАДКАХ ВПАДИНЫ АТЛАНТИС II (КРАСНОЕ МОРЕ)

В последние годы в литературе широко обсуждаются вопросы, связанные с происхождением и природой всех компонентов металлоносных осадков рифтовых зон Мирового океана. Тем не менее пока еще недостаточно данных о их минеральном составе, о деталях химизма, структуре и генезисе отдельных минеральных фаз. В частности, до последнего времени слабо были изучены кристаллохимические особенности и механизм формирования слоистых силикатов, являющихся важной составной частью металлоносных осадков. Аутигенные глинистые минералы обнаружены практически во всех областях аутигенного развития металлоносных осадков — в Красном море, в осадках ВТП, депрессии Бауэра, в районе Галапагосского рифта, в Атлантическом океане, в спрединговой зоне Калифорнийского залива, в Аденском заливе [Бишофф, 1974;Бутузова и др., 1976, 1979, 1983; Dymond, Eklund, 1974; McMartry, Yen, 1981; Hoffert et al., 1978 Corliss et al., 1978; Cann et al., 1977].

В большинстве работ эти образования определялись как железистые смектиты, ферримонтмориллониты или нонтрониты. При этом часто не проводилось изучение их тонких структурно-кристаллохимических и морфологических особенностей, что приводило к противоречивым, в ряде случаев упрощенным представлениям об условиях и механизме образования слоистых силикатов из металлоносных осадков. Так, одни авторы предполагают прямое выпадение смектитов из гидротермальных растворов [Bischoff, 1972], другие рассматривают их как продукт взаимодействия гидротермальных окислов железа с опалом [Goullart, 1976]. Существует мнение об образовании смектитов за счет окисления сульфидов [МсМаrtry, Yen, 1981].

В этом разделе мы рассмотрим пример того, как детальное структурноминералогическое изучение глинистых минералов позволяет не только выявить структурный механизм их образования, но и в существенной степени способствовать реконструкции тех физико-химических условий, в которых происходили направленные минералогические изменения осадков. В качестве объекта исследования выбраны рудоносные осадки впадины Атлантис II Красного моря, поскольку по многим причинам они являются идеальными для изучения процессов современного осадко- и минералообразования.

Имеющиеся в литературе данные по составу, структуре и генезису аутигенных слоистых силикатов, развитых в металлоносных осадках Красного моря, до конца 70-х годов были весьма противоречивы. Согласно А.Миллеру с соавторами, основным глинистым минералом этих осадков является Fе-монтмориллонит [Miller et al., 1966]. Дж.Бишофф охарактеризовал смектит из осадков впадины Атлантис II как минерал, занимающий промежуточное положение между нонтронитом и железистым сапонитом, т.е. как дитриоктаздрический [Bischoff, 1972]. Примечательной особенностью минерала оказалось высокое содержание Fe³⁺ в тетраэдрах. П.Гуларт (Goullart, 1976) заключил, что единственным аутигенным глинистым минералом, развитым в разных литолого-фациальных типах осадков впадины Атлантис II, является диоктаэдрический ферримонтмориллонит, или нонтронит. Г.Ю.Бутузова с соавторами [1976] заключили, что глинистые минералы этих осадков представляют собой высокожелезистые смешанослойные слюда-смектиты.

Существенный прогресс в понимании кристаллохимической природы глинистых минералов, условий и механизма их образования был достигнут благодаря детальным исследованиям Г.Ю.Бутузовой с соавторами [1979, 1983] и Д.Бадо с соавторами [Ваdaut et al., 1985]. Результаты этих работ позволяют в настоящее время реконструировать общую картину формирования силикатных осадков и характер их минералогических преобразований. Основные выводы, касающиеся минералогии глин и структурно-кристаллохимических характеристик слагающих их минералов, сводятся к следующему.

- 1. В металлоносных осадках впадины Атлантис II смектиты представлены не одним минералом определенного состава, а целой гаммой минеральных разновидностей от высокожелезистого триоктаэдрического тетраферрисапонита через дитриоктаэдрический, также высокожелезистый смектит стивенситового типа к тетракремнийнонтрониту.
- 2. Дальнейшая трансформация тетракремнийнонтронита состоит в его селадонитизации через серию неупорядоченных смешанослойных фаз селадонит-нонтронит. Наиболее высокое содержание селадонитовых слоев в смешанослойном минерале, равное 80%, зафиксировано в плотных мелких стяжениях в осадках нижней части колонки 1991 в интервале 445—460 см. В этой части в массе гидроокислов железа выделяется сульфидсодержащий прослой темного, почти черного цвета с участками уплотненного ярко-зеленого ила, в составе которого и содержатся исследованные стяжения зеленого цвета.
- 3. В металлоносных осадках наблюдается закономерное распределение 166

минеральных разновидностей от поверхностных триоктаэдрических тетраферрисапонитов через тетраферринонтрониты к смешанослойным фазам по мере перехода в глубь осадочного слоя. Параллельно с ростом глубины понижаются значения рН.

- 4. Смена минеральных разновидностей сопровождается параллельным изменением морфологии их частиц. Электронно-микроскопические наблюдения показали, что минеральные частицы из поверхностных слоев осадков имеют неправильную "лепешковидную" гелевидную форму и характеризуются кольцевыми электронограммами, свидетельствующими о беспорядочной азимутальной ориентировке исключительно тонких смектитовых микрокристалликов. По мере погружения осадка закономерно меняется форма частиц. По краям прежде бесформенных плоских образований развивается веер планко- или лентовидных кристаллов. Разная плотность распределения и размеры удлиненных кристаллов, формирующих радиально-лучистые агрегаты, переменный диаметр их изотропной "сердцевины" — все это как бы фиксирует разные стадии процесса перекристаллизации первично гелеподобных частиц. Изолированные удлиненные кристаллы — планки, вероятно, представляют результат дезинтеграции радиально-лучистых агрегатов. Завершенность рассматриваемого процесса раскристаллизации, по-видимому, прямо пропорциональна времени, прошедшему после образования исходного осадка.
- 5. Практически во всех смектитах, а также смешанослойных фазах среди обменных катионов если не преобладают катионы K, то, по крайней мере, их содержание достаточно высоко. Об этом свидетельствует тот факт, что почти полностью разбухающие с этиленгликолем смектиты в естественном состоянии характеризуются "слюдистым" типом дифрактограмм. Важно подчеркнуть, что такие смектиты после обработки в 1N растворе K_2CO_3 теряют способность к разбуханию при насыщении образцов органическими жидкостями. Процесс накопления K в смектитах подтверждается определением его содержания во фракции <1 мкм, где этот минерал преобладал: в поверхностных образцах его содержание равнялось 1,2 мг/л, в более глубоких слоях 2,2 мг/л.

На основании перечисленных выше эмпирических наблюдений можно представить себе следующую последовательность процессов минералообразования в осадках Атлантис II.

На начальной стадии горячие высокоминерализованные железокремнистые рассолы смешиваются с придонной морской водой. При смешении вод происходит охлаждение рассола, он становится перенасыщенным в отношении SiO_2 , большая часть железа быстро окисляется, на что уходит весь свободный кислород морской воды. Поэтому выпавший осадок оказывается на время в среде, почти лишенной кислорода, что обеспечивает условия для формирования триоктаэдрического высокожелезистого сапонита, ведущим октаэдрическим катионом которого является Fe^{2+} .

Для достижения размерного соответствия между относительно большими латеральными размерами октаэдрической сетки (из-за размеров Fe^{2+}) и меньшими размерами тетраэдрических сеток в состав последних наряду с Si входят катионы Fe^{3+} . Возможность замещения Si на Fe^{3+} связана с амфотерностью железа. Структурно-кристаллохимическая характеристика минерала, обнаруженного впервые Д.Бадо с соавторами [Badaut et al., 1985], уже была описана в главе о смектитах. Fe^{2+} -содержащий сапонит при контакте с кислород-содержащей придонной морской водой оказался неустойчивым и трансформировался в дитриоктаэдрическую разновидность. Преобразование осуществлялось за счет окисления части двухвалентных катионов железа в октаэдрах, что нарушало баланс зарядов и приводило к выносу части октаэдрических катионов вначале в межслои структуры, а затем в раствор.

Структурно кристаллохимическая характеристика данной минеральной разновидности содержится в работах Дж. Бишоффа [Bischoff, 1972] и Г.Ю. Бутузовой с соавторами [1979]. Образец полностью разбухал при насыщении этиленгликолем, отличался исключительно низкой структурной окристаллизованностью, очень малой толщиной микрокристаллов, содержал в виде обменных катионов Са и Mg. Структурная формула минерала, по данным Дж. Бишоффа, свидетельствовала о существенном содержании $\mathrm{Fe^{3+}}$ в тетраэдрах 2:1 слоев и промежуточном числе октаэдрических катионов в расчете на ячейку по сравнению с диоктаэдрическими и триоктаэдрическими разновидностями. Эти кристаллохимические особенности подтверждались весьма высоким значением параметра ячейки b=9,18Å. Частицы дитриоктаэдрического смектита еще отличались гелеподобной формой, но сам минерал был достаточно устойчив к внешним воздействиям, в частности к пребыванию на воздухе и в воде [Бутузова и др., 1979]. С этим, по-видимому, связано его повсеместное распространение в поверхностных слоях осадочного слоя.

Следующая стадия в формировании глин обусловлена погружением осадка и изменением физико-химических условий, в частности понижением pH среды. При этом происходит полная перекристаллизация исходного дитриоктаэдрического смектита, т.е. его растворение и переотложение, и возникает новая минеральная разновидность смектита — тетракремнийнонтронит. О том, что эта фаза является новообразованной, свидетельствуют в первую очередь электронно-микроскопические наблюдения, согласно которым вместо "лепешковидной" гелевидной формы частиц возникают длинные тонкие планкообразные кристаллы. Резко изменяется состав смектита, в нем уже отсутствует Fe^{3+} в тетраэдрах, и отрицательный слоевой заряд обусловлен в основном двухвалентными катионами Mg и Fe^{2+} в октаэдрах. Структурная формула смектита имеет вид

$$Ca_{0,16}K_{0,30}Na_{0,04}\Big(Al_{0,20}Fe_{1,13}^{3+}Fe_{0,38}^{2+}Mg_{0,29}\Big)Si_4O_{10}(OH)_2.$$

Параметр b ячейки этой разновидности уменьшился до b = 9.06Å. Особенность поведения тетракремнийнонтронитов в том, что они активно сорбируют катионы К в межслои и на какой-то стадии начинается образование смешанослойных фаз селадонит-нонтронит. О такой последовательности процесса свидетельствуют результаты рентгеновского изучения обр.2 и 3 в работе Г.В.Бутузовой с соавторами [1979], взятых из колонок 1905 (глубина 515-525 см) и 1991 (глубина 400—412 см). Образец 3 представлял собой практически мономинеральный тетракремнийнонтронит, т.е. все его межслои разбухали с этиленгликолем. Но дифрактограмма, соответствовавшая образцу в естественном состоянии, свидетельствовала о высокой концентрации катионов К в межслоях структуры. Очевидно, что на этой стадии эти катионы находились еще в обменном состоянии. Дифрактограмма обр.2 в естественном состоянии почти не отличалась по внешнему виду от дифракционных кривых слюдистых минералов, так как содержала базальные рефлексы с межплоскостными расстояниями 10,4 и 3.3Å. Очевидно, что в структуре минерала большинство межслоев содержит катионы К. О сорбции этих катионов смектитами свидетельствует обеднение калием иловых вод по сравнению с вышележащими растворами. Однако на стадии преобразований, представленных описанным выше обр.2, концентрация катионов К в каждом межслое смектитовых частиц недостаточна, чтобы их связь с 2:1 слоями была такой же прочной, как в слюдах. Поэтому после насыщения образца этиленгликолем 70% межслоев разбухало до 16,9А.

Таким образом, в действительности данный образец представлял собой смешанослойную фазу селадонит-нонтронит с неупорядоченным чередованием слюдистых и смектитовых слоев в отношении 30:70. О дефиците К в межслоях

свидетельствовал тот факт, что после их обработки в 1N K₂CO₃ образцы полностью теряли способность к набуханию и их дифрактограммы не отличались от типично слюдистых. О селадонитовой природе слюдистого компонента свидетельствовали расчеты структурных формул, согласно которым усредненная по слюдистым и смектитовым слоям ячейка не содержит трехвалентных катионов в тетраздрах. Слюдизации тетракремнийнонтронита способствовали морфологические особенности частиц минерала. Выше уже упоминалось, что тетракремнийнонтронит возникает в процессе перекристаллизации первично бесформенных гелевидных частиц, в результате чего образуются радиально-лучистые агрегаты и отдельные удлиненные планковидные кристаллы. Склонность к перекристаллизации исходного смектита связана, по-видимому, с промежуточным дитриоктаэдрическим характером заселения октаэдрическими катионами 2:1 слоев минерала, обусловившим его метастабильное состояние.

Образование подобной формы частиц возможно, как уже отмечалось, при наличии свободного пространства для их роста, значительных концентраций и высокой скорости диффузии основных строительных компонентов, что обеспечивает непрерывное их поступление в зону растущего кристалла. Выполнению этих условий в значительной степени способствовали высокие концентрации в иловых водах Na и Ca, а также катионов К [Бутузова и др., 1979]. В сильных растворах NaCl резко повышается ионная сила этих растворов, что обеспечивает высокую подвижность всех необходимых компонентов для синтеза смектита. Планковидная форма кристалла возникает прежде всего за счет анизотропии свойств отдельных 2:1 слоев, в частности за счет разной скорости их роста в различных кристаллографических направлениях.

Если перечисленные выше условия выполняются, то будут расти кристаллы, в которых все слои имеют одинаковую ориентировку и, следовательно, одинаковую скорость преимущественного роста. Такие кристаллы могут легко трансформироваться в трехмерноупорядоченную слюдистую фазу политипной модификации 1 М.

Изложенные выше соображения позволяют легко понять эффект "слюдизации" тетракремнийнонтронита после насыщения образца катионами К. Данные электронографического анализа подтвердили, что К-насыщенный обр. 2 дает электронограмму структурно упорядоченной диоктаэдрической слюды политипа 1 М.

На заключительной стадии преобразования слоистых силикатов происходит их селадонитизация. Смешанослойный селадонит-нонтронит, в котором преобладали селадонитовые слои ($W_c=80\,$ %) с S=0, был обнаружен в осадках колонки 1991 среди плотных стяжений темно-зеленого и более светлого, фисташковозеленого цвета. В естественном состоянии образцы характеризовались дифрактограммами и электронограммами, соответствующими селадониту политипной модификации 1 М с параметрами a=5,22; b=9,05; c=10,13Å, $\beta=100,1$ ° и структурной формулой

$$K_{0,55} Na_{0,04} \Big[Fe_{1,52}^{3+} Al_{0,08} Fe_{0,10}^{2+} Mg_{0,29} \Big] \! \Big[Si_{3,89} Al_{0,11} \Big] O_{10} (OH)_2 \,.$$

Таким образом, переход от тетракремнийнонтронита к селадониту осуществляется путем твердофазовой реакции во всем интервале концентраций смектитовых и селадонитовых слоев, и при этом смешанослойные фазы характеризуются случайным распределением разнотипных слоев независимо от их концентрации. Напомним, что процесс иллитизации сопровождается образованием иллитсмектитов с $S\geqslant1$ при $W_{\text{ил}}>W_{\text{см}}$, причем эти последние формировались, скорее всего, путем растворения—переотложения предшествующей смешанослойной фазы. Пока не ясно, связано ли отсутствие упорядоченности в распределении слюдистых и смектитовых слоев в смешанослойных селадонит-нонтронитах с

недостаточно высокими температурами или твердофазовым механизмом их образования. Важно отметить, что рассмотренная динамика формирования разных смектитовых разновидностей, равно как и процесс селадонитизации, присущ не только металлоносным осадкам Красного моря, но реализуется также и в других рифтовых зонах Мирового океана. Об этом, например, свидетельствуют результаты исследования глинистых минералов в районе Галапагосского рифта [Varentsow et al., 1983]. Естественно, что описанная в данном разделе стадийность преобразования аутигенных слоистых силикатов отражает лишь общую направленность процесса, однако его конкретное воплощение может варьировать в зависимости от физико-химических условий конкретного района.

В заключение следует отметить, что детальное изучение силикатной составляющей металлоносных осадков Красного моря показало, что для надежной диагностики слоистых силикатов и интерпретации их генезиса в условиях обычного присутствия в образцах аморфных компонентов особое значение приобретает сопоставление данных химического анализа образцов с их параметрами ячейки. Отсутствие такого сопоставления может в ряде случаев привести к упрощенной, а в ряде случаев и к неправильной идентификации минеральных фаз.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ К-МЕТАВЕНТОНИТОВ

К-метабентониты представляют собой продукты метасоматического изменения пепловых туфов кисло-щелочного состава и содержат преимущественно смешанослойные диоктаэдрические Al-содержащие фазы слюда-смектит. Они описаны для ряда разновозрастных отложений различных структурно-тектонических регионов и всегда связаны с определенными физико-химическими обстановками. Самые древние из них — метабентониты докембрия Молдавии приурочены к аргиллитам могилев-подольской серии [Жеру, 1978]. Прослои метабентонитов встречены среди органогенно-хемогенных известняков силурийского возраста вблизи г.Кишинева. Известняки, вмешающие эти прослои. содержат минералы эвапоритовых формаций — доломит, гипс, ангидрит. Наиболее широко известны метабентониты среди ордовикских и силурийских известняков и доломитов Прибалтики, Скандинавии, Польши, Чехословакии, Англии [Ратеев, Градусов, 1971; Byström, 1956; Srodon, 1976; Brusewitz, 1984, 1986; Jaanusson, 1964; Pevear et al., 1980; Shäll, 1977; Velde, Brusewitz, 1982; и др.]. В ряде работ описаны К-бентониты ордовикского, среднедевонского и других возрастов в различных осадочных породах Северной Америки [Weaver, 1953; Schultz, 1978; Altaner et al., 1987; Smith et al., 1971]. Своеобразные прослои К-метабентонитов были обнаружены в составе соленосной толщи купола Индер [Соколова и др., 1978].

Во всех разрезах, содержащих прослои метабентонитов, формирование смешанослойных фаз слюда-смектит является результатом разложения и перекристаллизации вулканопирокластического материала кисло-щелочного состава. Породами, вмещающими метабентониты, являются карбонаты — известняки, доломитизированные известняки, доломиты, глинистые сланцы. Другими словами, для образования этих смешанослойных минералов необходимо наличие реакционноспособного пирокластического материала, поступающего в бассейне с преобладающим хемогенным типом седиментации и относительно высокоминерализованными солеными водами.

С генетической точки зрения, по-видимому, можно выделить две группы метабентонитов, между которыми возможны взаимные переходы. Одна группа метабентонитов входит в виде прослоев в состав осадочных пород, сформировавшихся в умеренно соленых морских бассейнах. Этот тип метабентонитов 170

наиболее широко распространен среди ордовикских и силурийских осадочных пород в разных районах мира. Другой генетический тип метабентонитов формировался в условиях садки К—Мg-солей и встречен среди пепловых прослоев соленосных отложений купола Индер. С минералогической точки зрения К-метабентониты, образовавшиеся на контрастно разных уровнях засолоненности бассейнов, отличаются природой смешанослойных фаз. В первом случае К-метабентониты сложены преимущественно смешанослойными иллит-смектитами, слюдистые слои которых имеют относительно высокую степень замещения Si на Al, что определяет локализацию отрицательного заряда в тетраэдрических сетках этих слоев. Во втором случае К-метабентониты сложены смешанослойными лейкофиллит-монтмориллонитами, у которых и слюдистые и смектитовые слои имеют отрицательный заряд в основном в октаэдрах за счет замещения Al на Mg. Один тип слоев отличается от другого, во-первых, величиной отрицательного заряда и, во-вторых, тем, что в слюдистых слоях межслоевые позиции заселены необменным К.

Классическим примером К-метабентонитов первого типа являются К-метабентониты, прослои которых входят в состав среднеордовикских и силурийских осадочных пород Прибалтики и Скандинавии. В своем составе они содержат серии иллит-смектитов, которые отличаются широким интервалом систематических вариаций в концентрации слоев разного типа. В частности, метабентонитовые прослои широко представлены в районе Киннекулла (Швеция) в породах силурийского и ордовикского возраста, перекрытых в пермско-каменноугольный период диабазами. Весьма детальному и всестороннему анализу Кметабентонитов в этом районе посвящена работа А.Брусевитц [Brusewitz, 1986].

В силурийских породах пепловые прослои обычно не превышают одного-двух десятков сантиметров, в ордовикских они локализованы в 12-метровом интервале и представлены тремя типами (обозначаемыми буквами A, B, C), которые отличаются друг от друга концентрацией K_2O и содержанием иллитовых слоев в иллит-смектитах [Brusewitz, 1986]. Верхние A-прослои порядка 15 см толщиной содержат около 5% K_2O и 60% иллитовых слоев в иллит-смектитах с $S \ge 1$. Они отделены друг от друга и от нижележащего B-прослоя кальцитовыми слоями. Мощность B-прослоя около 2 м, в нем наблюдается зональность в распределении смешанослойных иллит-смектитов: от центра к верху концентрация иллитовых слоев увеличивается от 46 до 65% при неупорядоченном способе их переслаивания (S = 0). C-прослои характеризуются переменной толщиной и расположены непосредственно под B-прослоями. Они отличаются высоким содержанием иллитовых слоев в иллит-смектитах, изменяющимся в пределах 65—75%, и фактором S = 1.

Помимо смешанослойных фаз, в составе прослоев присутствуют примеси кварца, каолинита, полевых шпатов, биотита. Метабентонитовые прослои расположены горизонтально, что свидетельствует о спокойной тектонической обстановке, в которой происходило породообразование. На характер преобразования пеплового материала, по-видимому, существенное влияние оказала диабазовая интрузия, интенсифицировавшая процессы иллитизации иллит-смектитов. Ее влияние выражается в "аномальном" распределении температуры, которая уменьшается с глубиной залегания пород. Температура, под действием которой находились метабентониты силурийского возраста, превышала 300° С, что обеспечило формирование высокоиллитизированных смешанослойных фаз иллит-смектитов с $W_{\rm ил} > 90\%$ и S > 2. Для нижележащего B-прослоя температура определена в $300-190^{\circ}$ С, тогда как для C-прослоев она понизилась до $110-200^{\circ}$ С. Определение температур проводилось по цвету конодонтов.

Однако температура не является определяющим фактором, поскольку степень иллитизации иллит-смектитов в C-прослоях, находившихся под действием более

низких температур, оказалась выше, чем в B-прослое. По-видимому, определенную роль в преобразовании иллит-смектитов играет мощность пепловых прослоев, их проницаемость и активность K.

Картину формирования смешанослойных иллит-смектитов в составе K-метабентонитов можно представить следующим образом [Brusewitz, 1986]. Время активного вулканизма, обусловившего интенсивное осаждение пеплового материала в морской бассейн, датируется 450 млн лет. Диабазовая интрузия имела место спустя 150 млн лет, т.е. 300 млн лет тому назад. Очевидно, что первоначально пепловый материал преобразовывался в смектит и, возможно, начались определенные постседиментационные преобразования, но последовавшие затем эффекты диабазовой интрузии "смазали" первоначальные минералогические изменения в пепловых прослоях. Эти эффекты обусловили высокую степень иллитизации иллит-смектитов в тонких прослоях силурийских пород и оказали несомненное влияние на темпы иллитизации A- и C-прослоев в ордовикских породах. Тем не менее асимметричная зональность в степени иллитизации иллит-смектитов в B-слое свидетельствует о важной роли в формировании этих фаз таких факторов, как мощность метабентонитовых прослоев, их проницаемость и доступность K.

Возможно, что поступление К в предварительно смектизированные пепловые прослои осуществлялось из внешних источников сверху вниз, что в силу слабой проницаемости смектита обусловило рост его концентрации лишь до середины B-слоя. Наличие кальцитовых слоев между прослоями разного типа свидетельствует, с одной стороны, о достаточно щелочной среде формирования иллит-смектитов, а с другой — о том, что катионы К вытесняли Са из состава метабентонитов. Особенности химического состава подтверждают вывод о том, что повышение иллитизации иллит-смектитов происходило в относительно щелочных условиях, поскольку рост содержания иллитовых слоев сопровождался повышением степени замещения Si на Al в тетраэдрах, уменьшением Mg в октаэдрах и ростом K в межслоях.

Формирование смектитов, очевидно, происходило в менее щелочных и более низкотемпературных условиях, поскольку смектитовые слои в иллит-смектитах представлены монтмориллонитами, тетраэдры 2:1 слоев которых содержат лишь ионы Si. Следует отметить, что иллит-смектиты с малой концентрацией иллитовых слоев отличаются высоким содержанием Mg в октаэдрах, что, очевидно, связано с преимущественной локализацией этих катионов в смектитовых слоях. Их средний заряд (0,62 в.е. на половину содержания ячейки) лишь незначительно отличается от среднего заряда иллитовых слоев (0,73 в.е.). Если эти данные достоверны, то процесс иллитизации иллит-смектитов связан не столько с повышением слоевого заряда иллитовых слоев, сколько с его перераспределением из октаэдра в тетраэдры.

Таким образом, картина формирования иллит-смектитов в метабентонитах описываемого района в общих чертах представляется ясной, хотя ряд моментов требует выяснения.

Например, если источник К внешний, то не ясны пути его миграции через обычно окружающие метабентониты кальцитовые слои или известковистые отложения и глины. Трудно однозначно интерпретировать данные К/Аг-метода о том, что кажущийся возраст верхней части метабентонитового В-слоя 336 млн лет на 36 млн. лет превышает кажущийся возраст образцов из центральных участков этого слоя. Следует отметить, что зональность К-метабентонитовых слоев, обусловленная более высокой степенью иллитизации иллит-смектитов и более высоким кажущимся К/Аг-возрастом на краях этих слоев отмечена и для метабентонитов других районов.

В последнее время появляется все больше данных, свидетельствующих о том, что иллитизация смектитов происходит не только в результате регионального

эпигенеза, но под действием других интенсифицирующих этот процесс факторов. Примером такого рода могут служить К-метабентониты ордовикского возраста. расположенные в породах бассейна Аппалачи (США) [Elliott, Aronson, 1987]. Характерная особенность этих метабентонитов заключается в том, что вхолящие в их состав иллит-смектиты в пределах всего бассейна отличаются исключительно высокой степенью иллитизации иллит-смектитов с $S \ge 1$ независимо от глубины залегания породы. Это последнее обстоятельство заставило отказаться от общепринятой модели постседиментационных изменений. Кроме того, если бы процесс иллитизации контролировался кинетическими параметрами, то данные К/Аг-метода должны были бы варьировать в широких пределах. В действительности значения кажущегося К/Аг-возраста колебались в узких пределах, (270—300 млн лет), что, с одной стороны, свидетельствовало об узком временном интервале процесса иллитизации, а с другой — о его совпадении с Аллаганианским орогенным периодом. В.Эллиот и Дж. Аронсон [Ellictt, Aronson, 1987) высказали гипотезу, что иллитизация К-метабентонитов происходила под действием соленых горячих растворов, поступавших к краевым границам бассейна из глубоко погруженных в период орогенеза прибрежных частей бассейна. Процесс иллитизации генетически тесно связан с процессом формирования аутигенных калиевых полевых шпатов и рудных свинцово-цинковых месторождений, происходивших под действием соленосных растворов той же природы.

Фактически во всех известных в настоящее время K-метабентонитах независимо от вариаций конкретных геологических обстановок их формирования основным компонентом являются иллит-смектиты.

Существенно другой состав смешанослойной фазы слюда-смектит, как уже указывалось выше, обнаружен среди К-метабентонитов, залегающих в пределах гипсовой "шляпы" купола Индер [Соколова и др., 1978]. Своеобразие этих метабентонитов в том, что они, как и разрез всей "шляпы", находятся не в первичном, а в переотложенном состоянии. Ядро купола сложено мощной толщей хемогенных осадков нижнепермского возраста, а его свод покрыт гипсовой "шляпой" верхнепермско-четвертичного возраста. В элювиальных отложениях гипсовой "шляпы" выделяются более или менее выдержанные горизонты. соответствующие четырем свитам соленосной толщи Индера. Метабентонитовые прослои содержатся в элювиальных отложениях кургантауской свиты, которые представляют собой нерастворимый остаток галитовых пород. Они выведены на дневную поверхность в результате роста купола, испытавшего размыв и выщелачивание под действием вод главного водоносного горизонта. Наиболее полный разрез элювия был изучен Т.Н. Соколовой и др. [1978], которые показали, что он представлен толщей ритмично переслаивающихся глин и гипсов. Гипсы образуют довольно выдержанные прослои, тогда как прослои глин, имеют линзовидную форму. Отдельные прослои отличаются друг от друга по цвету, текстуре, мошности и составу. В частности, в глинистых линзах среди бороносных гипсов преобладает сапонит или стивенсит, а среди небороносных — лейкофиллит или смешанослойная фаза лейкофиллит-монтмориллонит с преобладанием слоев слюдистого типа. По минеральному составу витрокластической части и по составу аутигенных минералов К-метабентониты из гипсовой "шляпы" аналогичны пепловым прослоям из соленосной толщи.

По фазовому составу тонких фракций все образцы можно разделить на две группы. К одной относятся образцы, представленные лейкофиллит-монтмориллонитами (табл. 28, обр. 99-3/1, 8, 9), а к другой — смеси его и триокта-эдрического смешанослойного хлорит-сапонита,

Анализ дифрактограмм изученных образцов показал, что они относятся к смешанослойным лейкофиллит-монтмориллонитам с очень высоким содержанием лейкофиллитовых слоев и высокой степенью упорядоченности в чередо-

Таблица 27
Вероятностные параметры, характеризующие концентрации лейкофиллитовых и монтмориллонитовых слоев (W_{π} и W_{M} , X) в смещанослойных минералах

Параметр	Образец						
	3/1	3/8	3/4	1/78			
Фактор ближнего порядка S	2	2	2	1			
W _л	78	87	85	80			
W _M	22	13	15	20			

Примечание. При каждом значении S слои разного типа чередуются с максимально возможной степенью порядка; следовательно, при $S=2W_{\pi\pi}$ и $W_{\pi M\pi}=0$ и при S=1 $W_{\pi\pi}=0$. Здесь W_{mM} — вероятность встретить пару монтмориллонитовых слоев, а W_{mm} — вероятность встретить два монтмориллонитовых слоя, разделенных одним лейкофиллитовым.

Таблица 28 Химические формулы минералов [Соколова и др., 1978]

Компонент	К-метабентониты					Лейкофиллит-монтмо- риллонит		
	67	83	92	95	15	99-3/1	99-3/8	99-3/9
Si	3,73	3,70	3,84	3,69	3,65	3,98	3,84	3,88
Al IV	0,27	0,30	0,16	0,31	0,35	0,02	0,16	0,12
Al VI	1,35	1,35	1,41	1,48	1,75	1,24	1,18	1,28
Fe ³⁺	0,12	0,18	0,10	0,12	0,07	0,16	0,20	0,14
Fe ²⁺	0,04	0,03	_	0,01	_	0,02	0,01	_
$_{ m Mg}$ VI	0,49	0,45	0,47	0,34	0,24	0,58	0,61	0,58
Ca	0,08	0,06	_	_	0,04	0,03	0,05	_
Na	0,03	0,03	0,09	0,22	0,04	_	_	0,05
K	0,58	0,56	0,54	0,55	0,30	0,46	0,50	0,54
Mg	_	_	_		_	0.04	0,06	0,05

вании разнотипных слоев, так как S = 2. Дифракционные кривые, рассчитанные для моделей, характеристики которых даны в табл.27 имеют удовлетворительсоответствие с дифрактограммами, зарегистрированными тально для изученных образцов. Отметим, что диагностическим критерием (с дифракционной точки зрения) для выделения лейкофиллитовых слоев в смешанослойных фазах является то, что высота равна не 10Å, как у иллитов, а 9,86-9,90А [Соколова и др., 1978] Результаты расчета структурных формул смешанослойных лейкофиллит-монтмориллонитов приведены в табл.28. В ней же для сравнения содержатся структурные формулы иллит-смектитов из К-метабентонитов других районов, содержащих соизмеримые концентрации слоев. Смещанослойные минералы из гипсовой "шляпы" по сравнению со всеми остальными характеризуются наиболее содержаниями Si и Mg, что и дало основание называть их слюдистые слои лейкофиллитовыми.

Пепловые прослои гипсовой шляпы купола Индер, содержащие смешано-174 слойные лейкофиллит-монтмориллониты, по условиям залегания резко отличаются от метабентитов Прибалтики, Скандинавии и Молдавии. Отличия связаны с тем, что эти прослои в данном случае находятся в переотложенном состоянии среди гипсов, которые представляют нерастворимый остаток соляных пород. Естественно предположить, что смешанослойные лейкофиллит-монтмориллониты формировались в период диагенеза под влиянием высокоминерализованных подогретых растворов, богатых К и Mg. Среда минералообразования, повидимому, не отличалась повышенными значениями рН, поскольку, несмотря на присутствие Al, он отсутствовал в составе тетраздров 2:1 слоев. Кроме того, наличие щелочных и щелочноземельных катионов препятствовало выходу Al из раствора, даже если он в нем присутствовал. В таком случае механизм формирования смешанослойных лейкофиллит-монтмориллонитов тот же, что и лейкофиллита в соленосных отложениях, а в гипсовую "шляпу" они перешли либо в неизмененном состоянии, либо эти изменения носили вторичный характер.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

КОРРЕНСИТЫ И КОРРЕНСИТОПОДОБНЫЕ МИНЕРАЛЫ

В разных геологических обстановках встречаются 28Å смешанослойные триоктаздрические минералы, в которых упорядоченно или с тенденцией к порядку хлоритовые пакеты чередуются с "подвижными" пакетами смектитового, вермикулитового или дефектно-хлоритового типа. Минералы с упорядоченным чередованием слоев разного типа называются корренситами. Смешанослойные структуры, в которых хлоритовые и "подвижные" пакеты переслаиваются с тенденцией к порядку, мы предлагаем называть корренситоподобными. Это семейство в отличие от других упорядоченных смешанослойных минералов широко распространено, что позволяет корренситы и корренситоподобные минералы отнести к породообразующим и рассматривать их как некоторых предшественников хлоритов, которые образуются в близких обстановках, но при более высоких температурах или больших концентрациях Mg и Fe²⁺ в реакционных растворах.

Схема геологической типизации корренситов была предложена впервые А.Г.Коссовской [Kossowskaya, 1972], выделившей три генетических типа корренситов, связанных: 1) с эвапоритовыми отложениями; 2) с терригенными и вулканогенными осадочными образованиями, испытавшими преобразования на уровне глубинного эпигенеза; 3) с андезито-базальтовыми породами, в которых корренситы встречаются в миндалинах, порах и трещинах и представляют постмагматические образования.

Близкие генетические группы были выделены Б.Кюблером [Kübler, 1973]. Отличие заключается в том, что этот автор раздельно выделяет группы корренситов, связанных с эвапоритовыми и карбонатными породами, а корренситы терригенных, вулканогенно-терригенных и магматических пород объединяет воедино. Вряд ли это можно признать правильным, учитывая полную несхожесть геологических условий, в которых фомируются корренситы при эпигенезе стратифицированных вулканогенно-терригенных отложений и при гидротермальных наложенных процессах изменения различных типов магматических пород.

СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ДИФРАКЦИОННЫЕ ОСОВЕННОСТИ КОРРЕНСИТОВ И КОРРЕНСИТОПОДОВНЫХ МИНЕРАЛОВ

Рассмотрим кратко основные кристаллохимические и дифракционные особенности, свойственные триоктаэдрическим минеральным разновидностям, которые либо содержат фрагменты структур хлорита, сапонита или вермикулита, либо характеризуются промежуточными свойствами межслоевых промежутков. Под переходными промежуточными свойствами межслоя понимаются свойства, часть которых сближает данную область с межслоевыми промежутками минералов одного типа, а часть — с межслоевыми промежутками другого типа. Примером такого рода структур может служить разбухающий хлорит. По 176

свойствам разбухания под действием органических жидкостей этот минерал сходен со смектитами, а по поведению при нагревании — с хлоритами. Поэтому дифрактограмма препарата, насыщенного этиленгликолем или глицерином, содержит соответственно отражения (001) с d=16,9 и 17,7Å, тогда как после прокаливания образца она близка дифракционной картине хлорита, находящегося в естественном состоянии. Очевидно, что характерной особенностью разбухающего хлорита является отсутствие эффекта обмена межслоевыми катионами.

Другим примером минерала с переходными свойствами межслоев может служить "дефектный" хлорит. В его структуре бруситовые сетки имеют прерывный, островной характер, что понижает устойчивость минерала к нагреванию. Минерал не разбухает при насыщении органическими жидкостями, но сжимается при последовательном увеличении температуры до d_{001} =10,0Å. В отличие от вермикулита он не изменяет своей дифракционной картины после обработки в растворах солей K, Na, аммония и др. Детальное описание разбухающего и "дефектного" хлоритов дано в работе А.Г.Коссовской с соавторами [1975].

Среди 28Å упорядоченных смешанослойных триоктаэдрических структур выделяется несколько минеральных разновидностей [Дриц, Коссовская, 1963; Дриц, Сахаров, 1976; Коссовская и др.1975; Cryctal...,1980].

Как уже упоминалось, в структуре корренсита упорядоченно чередуются хлоритовые и сапонитовые пакеты. Дифракционная картина корренситов, полученная от ориентированных препаратов, содержит строго целочисленную серию базальных отражений 00l с $d_{(001)}$, равным 24.5-25.5 Å в природном, 31 и 32.5 Å в насыщенном этиленгликолем и глицерином состояниях, и уменьшается до 23-24 Å после прокаливания образца при 500-600 °C.

Идеальная кристаллохимическая формула корренсита имеет вид

$$M_{x-y}(R_{9-y}^{2+}R_y^{3+})(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_{10} \cdot nH_2O$$

где R^{2+} и R^{3+} представлены катионами Mg, Fe^{2+} и Al, Fe^{3+} соответственно.

Корренситам свойственны разнообразные изоморфные замещения в октаэдрах и тетраэдрах, что приводит к существованию серии твердых растворов, от почти чисто магнезиальных до существенно железистых.

В структуре упорядоченного смешанослойного минерала хлорит-вермикулит отсутствует эффект разбухания после обработки глицерином и этиленгликолем, особенно в тех случаях, когда вермикулитовые межслои содержат обменные катионы Mg. После прокаливания вермикулитовые слои сжимаются и дифрактограмма образца содержит отражения 00l с $d_{(001)}$ =23,5Å. Влизкий эффект достигается и после насыщения образца обменными катионами K, что приводит к преобразованию вермикулитовых пакетов во флогопитовые с толщиной пакетов в 10Å. Следует отметить, что вермикулитовые пакеты в смешанослойных структурах могут отличаться, как и природные минералы, величиной отрицательного заряда 2:1 слоев. При этом в случае высокозарядных Mg-насыщенных вермикулитовых пакетов эффект разбухания отсутствует при обработке и глицерином, и этиленгликолем, тогда как в случае низкозарядных вермикулитовых пакетов структура смешанослойного минерала начинает разбухать при насыщении молекулами этиленгликоля.

H.И.Хамхадзе с соавторами [1981] описали оксикорренсит, кристаллохимической особенностью которого является аномально высокое содержание катионов Fe^{3+} при триоктаэдрическом характере заселения 2:1 слоев. Избыток положительного заряда компенсируется в этом случае за счет дефицита атомов водорода в гидроксильных группах OH 2:1 слоев.

В структуре другой 28Å разновидности упорядоченно чередуются хлоритовые и разбухающие хлоритовые пакеты [Коссовская и др., 1975]. В дифракционном отношении данная разновидность отличается от корренсита поведением при 1/2 12. Зак. 642

нагревании образца до 500°C. На дифрактограмме последнего вновь фиксируется целочисленная серия базальных отражений с $d_{(001)}$ =28Å.

В некоторых 28Å смешанослойных структурах либо оба типа межслоевых промежутков, либо один из них могут обладать свойствами, промежуточными между свойствами и составом межслоев той или иной пары индивидуальных минералов. Например, может оказаться, что в некоторых структурах часть свойств обоих типов межслоев окажется общей способность к сближению слоев при нагревании или к разбуханию при насыщении органическими жидкостями. К подобного рода 28Å упорядоченным смешанослойным минералам относится сангарит [Дриц, Коссовская, 1963]. Отличие его от большинства других известных 28Å смешанослойных образований состоит в том, что он не содержит разбухающих при обработке этиленгликолем и глицерином межслоев. Не наблюдается изменений в дифрактограммах образца и при его предварительной обработке в 1N растворах нитрита аммония, K_2CO_3 и КОН. Прокаливание образца при 450°C приводит к значению $d_{(001)}$ =24Å, а после нагрева до 650°C оно уменьшается до 23,2Å.

Главная особенность структуры сангарита заключается в том, что природа ее межслоевых промежутков существенно отличается от межслоевых промежутков истинных хлоритов и вермикулитов. Отсутствие эффекта при насыщении катионами К обусловлено, очевидно, более прочными по сравнению с обычными вермикулитами силами связи между межслоевым материалом и примыкающими к нему 2:1 слоями. Возможно, что "сжимающиеся" при нагревании межслои содержат островковые фрагменты бруситоподобных сеток или заселены катионами Fe, которые практически находятся в необменном состоянии. Характер сил связи между одно- и трехэтажными слоями также отличается от аналогичных сил связи в структуре хлоритов, поскольку нагревание образца до 750°C приводит к появлению отражений с $d_{(001)}$ =20Å, т.е. разрушение бруситовой сетки сопровождается сближением примыкающих к ней 2.1 слоев. В этом отношении поведение хлоритовых пакетов при нагревании аналогично поведению при подобных обработках "дефектного" хлорита. Таким образом, в структуре сангарита характер связей бруситовой сетки с 2:1 слоями уже не хлоритовый, а природа лабильных межслоев еще не вермикулитовая.

Следует отметить, что реликты упорядоченного чередования разнотипных слоев могут сохраняться и при их трансформационных преобразованиях. Этот эффект был отмечен А.Г.Коссовской с соавторами [1963] на примере изучения диоктаэдрических смектитов, образовавшихся по минералам сангаритового типа. На их дифрактограммах регистрировалась целочисленная серия базальных отражений с $d_{(001)}$ =29,4 и 35,5Å в природном и насыщенном глицерином состояниях, что свидетельствовало, с одной стороны, о гетерогенном составе и строении смежных межслоевых промежутков, а с другой — об их одинаковой способности к разбуханию.

Дифрактограммы некоторых смешанослойных хлорит-сапонитов близки к дифракционным картинам корренситов, но отличаются от них прежде всего отсутствием строгой целочисленности базальных отражений, несмотря на наличие сверхрефлексов. Отсутствие строгой упорядоченности базальных отражений может быть связано либо с наличием небольшой степени беспорядка в распределении разнотипных A и B слоев в кристаллах при W_A : W_B =0,5:0,5, либо с тем, что содержание разнотипных слоев не одинаково, но реализуется максимально возможная при данном W_A : W_B степень упорядоченности в их чередовании. Как правило, в природе к корренситоподобным минералам относятся образования, в структуре которых W_A : W_B меняется в интервале от 0,55:0,45 до 0,65:0,35 при максимально возможной упорядоченности в чередовании разнотипных слоев (A-слои хлоритового, а B-слои сапонитового типа) {Дриц, Сахаров, 1976; Ратеев и др., 1972}.

В.А. Дриц и Б.А. Сахаров [1976] детально рассмотрели дифракционные критерии, используя которые нетрудно выявить концентрацию и характер чередования слоев в корренситоподобных минералах.

В природе обнаружены также смешанослойные минералы, в которых хлоритовые и сапонитовые (вермикулитовые) пакеты чередуются с относительно высокой степенью порядка, однако их дифрактограммы не содержат сверхрефлексов [Ратеев и др., 1972]. К ним относятся структуры, в которых содержание пакетов одного типа резко преобладает над концентрацией пакетов другого типа.

Наконец, существуют минералы, в которых хлоритовые и сапонитовые (верми-кулитовые) пакеты чередуются в полном беспорядке. Для них характерно отсутствие сверхпериодичности при любых соотношениях $W_A:W_B$ и резкое нарушение целочисленности базальных рефлексов.

Дифракционные характеристики подобных смешанослойных структур подробно описали В.А.Дриц и Б.А.Сахаров [1976].

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ КОРРЕНСИТОВ

В настоящее время по кристаллохимическим особенностям минералов, их геологическому распространению в определенных физико-химических обстановках и парагенетическим ассоциациям сопутствующих минералов можно выделить следующие генетические группы корренситов и родственных им минералов.

- I. Магнезиальные седиментационно-диагенетические корренситы, связанные с эвапоритовыми терригенно-хемогенными и карбонатными формациями. К этому типу относятся также корренситы из гидротермально-преобразованных пород доломитово-гипсовых комплексов, имеющие локальное распространение и хорошо изученные в ряде регионов Японии.
- II. Магнезиально-железистые корренситы из мощных толщ кластогенных вулканогенно-осадочных или осадочных пород, преобразованных при региональном эпигенезе.
- III. Высокожелезистые корренситы и корренситоподобные минералы, образующиеся при постседиментационных преобразованиях терригенных пород, богатых фемическими компонентами.
- IV. Железисто-магнезиальные корренситы, формирующиеся при постмагматических преобразованиях основных и средних магматических пород в наземных и подводных условиях. В пределах этого типа выделяются три морфологических подтипа, которые, возможно, в дальнейшем будут детализированы:
- 1) заполнения пустых пространств везикул, трещин и замещение основной массы пород; 2) полная глинизация основной массы и породообразующих минералов базальтоидов, ультрабазитов и других магматических пород; 3) локальные гидротермальные выделения.

Для первого подтипа, чаще всего связанного с базальтоидами, характерны устойчивый химический состав и близкие кристаллохимические формулы, для двух последних возможно присутствие как чисто магнезиальных, так и высокожелезистых разновидностей.

Мg-КОРРЕНСИТЫ СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИАГЕНЕТИЧЕСКОГО ГЕНЕЗИСА В ТЕРРИГЕННО-КАРВОНАТНО-ЭВАПОРИТОВЫХ ФОРМАЦИЯХ

В этом типе формаций корренсит впервые открыл Ф.Липпман [Lippmann, 1954, 1956], описавший этот минерал в пермо-триасовых отложениях Западной Германии. Позднее этот исследователь вместе с М.Саваскиным дал очень подробное описание корренситов из тех же районов, где он был впервые открыт. Было установлено, что почти мономинеральный корренсит присутствует в гипсах. В доломитовых мергелях и аргиллитах корренсит распространен в подчиненных количествах, доминирующим минералом является иллит [Lippmann, Savascin, 1969].

Важный этап в изучении корренситов — монография Ж.Лука, посвященная изучению цехштейна Западной Европы и Северной Африки [Lucas, 1962]. Автором был установлен во всех породах, слагающих формацию, начиная от песчаников и глин и кончая каменной солью, постоянный парагенез двух основных компонентов: различных смешанослойных триоктаэдрических минералов хлоритмонтмориллонитового состава и диоктаэдрических иллитов. В группе хлоритмонтмориллонитовых минералов выявлено широкое распространение упорядоченных 28Å смешанослойных минералов типа корренсита.

В СССР региональное распространение минералов группы корренситов установлено в верхнепермских и нижнетриасовых отложениях Приуральского прогиба [Коссовская и др., 1971, 1975; Коссовская, Соколова, 1972; Соколова, 1982], в восточной части Русской платформы [Соколова, 1982], в Днепрово-Донецкой впадине [Шутов, 1975], на Мангышлаке [Саркисян, Котельников, 1980], в девонских отложениях Южной Прибалтики [Коссовская и др., 1975], в верхнепротерозойских и кембрийских комплексах Сибири [Саркисян, Котельников, 1980].

Корренситы постоянно встречаются вместе с целой группой "родственных" им слоистых силикатов, начиная от триоктаздрического монтмориллонита и кончая магнезиальным хлоритом. Обязательным сопровождающим компонентом корренситов являются аутигенные железистые иллиты.

Корренситы в терригенно-эвапоритовых формациях. Наиболее детально корренситы и парагенетически связанные с ними минералы изучены в верхней перми Оренбургского Приуралья. Этот разрез можно использовать в качестве модели, иллюстрирующей кристаллохимические типы корренситов, характер их распределения в разрезе, приуроченность к определенным литологическим типам пород и парагенезы с типичными минералами-спутниками.

В разрезе мощностью около 500 м представлен широкий спектр различных литолого-фациальных типов пород, начиная от пресноводно-терригенно-глинистых до лагунных, терригенно-хемогенных отложений, включающих карбонатные, сульфатные и иногда соли [Граувакки..., 1972; Соколова, 1982; Коссовская и др., 1975]. По составу терригенные породы относятся к грауваккам в нижней части основным, а в верхней — к кислым. В верхней части разреза, в татарских слоях, наблюдается присутствие свежего вулканогенного (пирокластического?) материала. Все породы относятся к зоне начального эпигенеза: структуры песчаных пород с пойкилитовым хемогенным цементом или порово-пленочным изменены слабо. Основной тип изменений — разъедание и метасоматическое замещение обломочных компонентов карбонатно-сульфатными и новообразованными силикатными минералами. Смешанослойные хлорит-сапонитовые образования разной степени порядка—беспорядка встречаются в породах разного гранулометрического спектра, начиная от цементо-песчаников до глин и мергелей.

На примере верхнепермских отложений Приуралья детально проанализированы структурно-кристаллохимические особенности корренситов и родственных ему фаз, от Mg -смектитов до Mg -хлоритов в зависимости от литолого-петрографического типа пород и их положения в разрезе [Коссовская и др., 1975]. Установлено, что для всех этих смешанослойных минералов характерно преобладание хлоритовых слоев, содержание которых всегда больше 50%. Отсутствует какая-либо закономерность между содержанием хлоритовых слоев в смешанослойных фазах и их положением в разрезах. В то же время прослеживается четкая корреляция между содержанием хлоритового компонента и гранулометрическим составом: чем более тонкозернистый состав пород, тем ниже в них содержание разбухающих слоев. Наиболее чистые разновидности мономинеральных корренситов приурочены к песчаникам с пойкиллитовым гипсовым цементом (табл.29, обр. 1—3).

Для понимания генезиса всего этого семейства минералов было очень важно 180

обнаружение не только крайних его членов (Mg-сапонита и Mg-хлорита), но и их разновидностей, обладающих промежуточными структурными характеристиками, не являющихся смешанослойными образованиями. К ним относятся уже упоминавшиеся разбухающий хлорит и дефектный хлорит. Обе эти разновидности были встречены в тонкозернистых гипсоносных песчано-алевролитовых породах. Оказалось, что в гранулометрически идентичных доломитизированных породах, а также в доломитовых мергелях и глинах присутствуют Mg-хлориты с небольшим количеством разбухающих слоев (до 15%) в тесной ассоциации с Fe-иллитами.

Постоянство присутствия корренситов и корренситоподобных минералов в разновозрастных терригенно-эвапоритовых формациях различных регионов земного шара требовало генетической расшифровки условий и механизма их формирования.

Для пермских эвапоритовых бассейнов Приуралья, востока Русской платформы и Донбасса, так же как для девонских эвапоритовых комплексов Южной Прибалтики, на основании детального изучения состава первичного кластогенного материала и новообразованных фаз было установлено, что состав ассоциаций глинистых минералов осолоненных бассейнов не зависит от характера первичного петрографического материала. Идентичный состав ассоциаций аутигенных глинистых минералов встречался в кислых и основных граувакках приуральских разрезов и в олигомиктовых кварцево-полевошпатовых породах девона Южной Прибалтики.

Иными словами, в определенных физико-химических условиях любой обломочный материал может служить сырьем для формирования ассоциации корренситоподобных минералов и Fe-иллита. В приуральском разрезе представление об основном первичном составе тонкодисперсного материала дают глинистые минералы, связанные с пресноводными фациями татарского яруса. В исходном веществе господствовал диоктаэдрический Fe-монтмориллонит [Соколова, 1982; Коссовская и др., 1971; Граувакки..., 1972].

Интересно отметить парагенез группы корренситовых минералов с анальцимом, наблюдающийся в Оренбургском Приуралье. Анальцим, в отличие от корренсита, афациален и появляется во всех типах пород верхней части разреза, где отмечается примесь свежего алюмосиликатного материала вулканокластического происхождения.

Преимущественное развитие магнезиальных хлорит-сапонитовых минералов или парагенетически связанного с ними Fe-иллита в породах осолоненных комплексов определялось в первую очередь физико-химическими условиями осадконакопления, в частности степенью осолонения и катионно-анионным составом придонных и иловых растворов. Бассейны Пермского Приуралья с широким развитием гипсоносного осадконакопления относятся к сульфатным водоемам типа IIa, IIб и IIв, где карбонатное осадконакопление при возрастании осолонения сменяется садкой гипса [Страхов, 1963]. Интенсивность образования корренсита и других магнезиальных силикатов этой группы вплоть до Мухлорита начинается с момента осаждения сульфатов и продолжается при накоплении солей. Начиная с осаждения гипса, в остаточных растворах происходит резкое повышение концентрации иона Мg, который в предшествующий этап седиментации доломита оказывался "занятым" для построения структуры карбонатов.

Присутствие избыточного Mg благоприятно для вступления его в реакцию с Si и Al и энергичным формированием корренсита, корренситоподобных минералов и Mg-хлоритов. Интересно, что соли Mg столь активно вступают во взаимодействие с SiO₂ и Al, что Mg на одновременную садку с гипсом доломита почти не остается. Карбонаты в гипсоносных песчаниках с корренситом и корренситоподобными минералами представлены очень часто кальцитом.

Таблица 29 Химический состав корренситов и корренситоподобных минералов, **х**

		Мд -корренситы										
SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ FeO CaO MgO MnO Na ₂ O K ₂ O H ₂ O H ₂ O CO 2	Терригенно-карбонатно-эвапоритовая формация											
	1	2	3	4	5	6						
SiO ₂	37,39	37,76	41,06	39,26	46,42	45,3						
TiO ₂	0,61	0,99	0,60	0,28	0,82	0,6						
Al ₂ O ₃	13,49	11,41	13,01	16,61	17,90	14,3						
$F_{\mathbf{QQ}}O_{3}$	13,28	6,60	11,07	3,41	3,63	3,0						
FeÒ	2,60	4,45	3,46	5,85	2,93	1,33						
CaO	0,07	3,65	0,28	4,11	0,41	_						
MgO	17,41	17,88	14,99	15,94	11,74	18,20						
MnO		0,06	0,01	-	0,03	0,02						
Na ₂ O	0,25	0,73	0,19	0,34	0,11	0,5						
K ₂ O	1,73	1,78	3,15	2,67	4,20	2,2						
H ₂ O	4,84	3,25	4,32	_	3,19	_						
H ₂ O ⁺	8,30	7,28	7,90	_	7,91	_						
CO_2	_	5,00	0,20	_	_	_						
П.п.п.	_		_	11,60	0,77	8,2						
Σ	99,97	100,84	100,24	100,07	100,06	93,65						

Компонент	FeMg-корренситы зоны глубинного эпигенеза кластогенных и вулканогенных формаций										
	13	14	15	16	17	18	19	20			
SiO ₂	33,8	35,0	53,62	33,57	31,91	35,95	43,30	38,88			
TiO ₂	1,56	0,13	0,75	0,59	0,77	0,33	1,35	0,85			
Al_2O_3	18,38	13,64	11,39	13,60	14,63	15,13	14,51	13,91			
Fe ₂ O ₃	7,57	9,69	3,78	8,38	16,46	6,65	7,90	14,4			
FeO	15,15	13,59	11,81	11,31	4,41	9,15	10,21	2,95			
CaO	1,32	1,59	1,60	2,20	2,74	1686	3,22	3,98			
MgO	9,11	10,83	6,80	12,93	11,56	14,76	7,33	10,04			
MnO	_	0,52	1,10	0,26	0,25	0,38	0,25	0,24			
Na ₂ O	0,48	0,37	1,35	1,0	1,65	1,73	1,18	1,21			
K ₂ O	2,05	0,11	0,70	0,80	0,65	1,13	1,22	0,94			
H ₂ O	1	1	2,24	5,68	4,90	6,62	_	6,51			
H ₂ O ⁺	10,33	14,26	4,68	9,68	10,47	7,30	-	4,97			
CO_2	· —	_	_	_	_	_	_	_			
П.п.п.	_	_	_	— ,	_	_	9,50				
Σ	99,75	99,73	99,82	100,00	100,39	100,33	99,97	98,88			

Пр и м е ч а и и е. 1—30 — образцы: 1—3 — Оренбургское Прмуралье, верхняя пермь, корренситы с Fе-иллитами (1 — фракция <0,001 мм; 2, 3 — фракция 0,01—0,001 мм; 4 — Татарская АССР, верхняя пермь; 5 — Прибалтика, средний девон (фракция <0,001 мм); 6 — цехштейн-кейпер; 7, 8 — верхнемиссисипские отложения США: 7 — образец содержит 20% SiO₂ аморфного, 7а — то же, пересчитанный на бескремнистый, 8 — корренсит с иллитом; 9—11 — гипсы из гидротермальных месторождений Куроко и Ното (Япония); 12 — жилки в гидротермально-измененных доломитах Японии; 13 — сангорит из нижнемеловых отложений Якутии; 14 — плиоцен-миоценовые туфы из скважин гидротермального месторождения о-ва Кунашир (глубина 400 м, фракция 0,001 мм); 15 — плиоцен-миоценовые породы с корренситом, содержащие кварц и цеолиты (глубина 365—380 м);

Mg.	-ko	DDei	HCH	ш

Карбонат	но-доломитова	я формация	Гидротермально преобразованные гипс-доломите породы						
7	. 7a	8	9	10	11	.12			
41,2	30,7	37,2	39,46	33,95	34,33	41,16			
0,04	0,05	0,4	0,02	_	_	0,16			
12,1	16,2	15,5	12,52	19,26	14,94	12,55			
1,74	2,3	Y	0,31	0,71	0,15	1,01			
0,39	0,5	6,7	0,14	0,69	0,63	6,05			
1,4	1,9	1,0	0,06	0,70	0,33	1,85			
22,0	29,5	18,9	24,91	26,31	32,19	25,67			
_		0,01	_	_	_	0,05			
0,07	0,1	0,2	0,22	0,74	0,11	0,26			
0,22	0,3	1,4	0,03	0,05	0,2	0,03			
6,8	0,3	1	10,24	6,55	3,67	45.0			
15,4	} 18,0	} 18,4	11,2	11,26	13,18	15,9			
-	_	_		_	_	_			
-	_	_	_	_	_	_			
101,36	99,55	99,71	99,11	100,22	99,73	104,69			

Fe-Mg-, Mg- и Fe-корренситы гидротермально-преобразованных основных и ультраосновных пород

21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
33,92	38,38	35,82	36,7	36,57	38.99	38,36	36,57	41,70	32,72
0,03	1,83	_	0,1	1,06	2,17	0,58	0,04	_	0,30
12,89	14,93	12,81	9,1	14,56	16,66	1,07	13,56	10,00	14,69
1	1	6,42	10,6	11,13	2,17	1	1,86	1	20,60
14,43	}13,31	9,03	2,3	4,83	8,83	}4,44	3,06	7,08	3,77
0,99	0,45	1,18	2,2	4,35	0,17	0,40	1,35	-,	2,42
20,17	19,27	19,37	21,7	13,85	19,69	29,71	27,10	26,27	8,10
_	0,19	0,23	-	0,24	0,03	_	0,15		0,77
0,02	0,56	0,42	0,4	0,96	0,03	_	0,79	0,22	0,50
0,12	0,08	0,44	0,2	0,84	0,11	0,14	0,08	_	0,26
	1	1	9,5	2,98		_	6,76	_	10,13
17,26	}11,0	}14,95	8,1	8,11	11,0	_	7,74	_	5,15
	_	_	-	_	_		_	_	_
_	-	_	_	_	_	_	_	_	_
99,83	100,00	100,67	100,9	99,48	99,85	74,7	99,06	85,27	99,41

16—18 — формация зеленых туфов Японии; 19 — флишоидные кайнозойские и верхнемезозойские отложения Восточной Камчатки (фракция <0,001 мм цемента песчаника); 20 — преобразованные андезиты Южного Урала; 21 — девонские базальты Тимана (устное сообщение И.М.Симановича); 22 — базальтовые пиллоу-лавы, скв. 456 б/с "Гломар Челленджер"; 23 — базальтоиды, скв. 471 б/с "Гломар Челленджер"; 24 — глинизированные габброиды Восточной Камчатки (образец М.С. Маркова); 25, 26 — экспериментально полученный корренсит в системе морская вода — базальт; 27—29 — глинизированные ультрабазиты; 30 — образец измененной вулканической породы марганцево-рудного поля Аджаро-Триалетской зоны Грузии.

Fe-иллит в большем или меньшем количестве всегда сопровождает корренситы, но его роль оказывается как бы несколько "подавленной" при параллельном накоплении магнезиальных силикатов. Состав минералов группы корренсита и родственных им магнезиальных минералов, начиная от упорядоченных собственно корренситов через ряд промежуточных хлорит-монтмориллонитовых минералов до Mg-хлоритов, иллюстрируется в таблице химических анализов (табл.29).

Остается пока открытым вопрос о роли нарастающих температур при процессах регионального эпигенеза в смене разбухающих фаз собственно хлоритами.

Согласно полученным данным по Приуральскому разрезу, триоктаэдрический монтмориллонит был встречен только в верхах разреза, а хлорит — в загипсованных песчаниках нижней части разреза, что, казалось бы, дает возможность говорить о стадийности формирования корренсита и далее магнезиального хлорита по схеме, предложенной Д.Сегонзаком [Segonzac, 1969]: триоктаэдрический монтмориллонит—эсмешанослойный минерал хлорит-монтмориллонит (содержание хлоритового компонента <50%) — корренсит — смешанослойный минерал хлорит-монтмориллонит (содержание хлоритового компонента <50%)—хлорит.

Однако в эвапоритовых комплексах такой последовательности ряд превращений минералов, обусловленный только эпигенетическими изменениями, связанными с погружением в более глубокие зоны, в эвапоритовых комплексах вряд ли реализуется. Все разновидности хлорит-монтмориллонитовых минералов, включая корренситы, были встречены в разрезе Приуралья на разный стратиграфических уровнях во всех гипсоносных пачках. При этом также на всех уровнях разреза в тонкозернистых породах степень упорядоченности хлорит-сапонитовых минералов ухудшалась, а содержание хлоритового компонента увеличивалось до 60—65%. В самых тонкозернистых породах — аргиллитах и мергелях — присутствует Мg-хлорит с небольшим количеством подвижных межслоевых промежутков. Вероятно, это связано с высокой концентрацией катионов и ранним завершением кристаллизации Мg-хлорита в условиях пониженной влагоемкости илов. Н.М.Страхов [1963] подчеркивает обедненность водой глинистых илов засолоненных водоемов.

Таким образом, формирование смешанослойных минералов хлорит-монтмориллонитового типа, соотношение в них разбухающих и неразбухающих межслоевых промежутков, равно как и их упорядоченности, зависит от степени проницаемости пород, длительности сохранения влажности и гигроскопичности сульфатов, ассоциирующих с этой группой минералов. Как уже отмечалось, степень упорядоченности смешанослойных Мg-минералов в первую очередь коррелируется с "чистотой" загипсованной пачки: наиболее упорядоченные разности собственно корренситов приурочены к крупно- и хорошо отсортированным песчаникам с базальным гипсовым цементом. По-видимому, наиболее благоприятными условиями образования упорядоченной структуры корренсита является свободная кристаллизация достаточно крупных неделимых гипса. Не исключено, что кристаллическая структура гипса способствует эпитаксическому формированию на определенных плоскостях корренсита. По микроскопическим данным, крупные пластинчатые кристаллики корренсита до 0,05 мм располагаются в плоскостях спайности гипсов.

Корренситовые минералы в глинистой фракции мощных пластов гипса были встречены Ф.Липпманом и М.Саваскиным [Lippmann, Savascin, 1969] в цехштейновых отложениях ФРГ. Интересны обнаруженные этими авторами псевдоморфозы корренсита по крупным пластинкам обломочного мусковита, что является доказательством агрессивной "всеядности" корренсита, образующегося при взаимодействии силикатного материала разного состава с концентрированными хлоридно-сульфатными магнезиальными растворами.

Аналогичное заключение сделал Ж.Лука [Lucas, 1962] в очень содержательной монографии, посвященной глинистым минералам эвапоритовых бассейнов Франции. Нарастание содержания корренсита и уменьшение роли иллита при движении от периферийных частей бассейнов к центральным автор объяснил метасоматическим преобразованием обломочного иллита в корренсит. Присутствие корренсита и хорошо окристаллизованного Мg-хлорита было установлено этим автором не только в гипсах, но и в солях.

К сожалению, пока отсутствуют данные по глинистым минералам современных водоемов, осаждающих гипс. Такие данные позволили бы судить, непосредственно ли корренсит кристаллизуется вместе с гипсом или в первичном виде присутствует триоктаэдрический монтмориллонит, отдающий при диагенезе (начальном эпигенезе?) свою воду более гигроскопическому гипсу. Не находит объяснения отсутствие промежуточных между магнезиальным сапонитом и хлоритом смешанослойных фаз с преимущественным содержанием сапонитовых Необходимо отметить. что помимо возможности формирования Mg-хлорита как одного из членов ряда Mg-сапонит→смешанослойный рал-эхлорит, независимо от того, является ли этот ряд результатом стадийного преобразования Мд-сапонита или все эти образования возникают синтетическим путем за счет кристаллизации из несколько отличных по составу растворов. существует и другой ряд формирования хлорита, который может быть представлен последовательностью Мд-сапонит-разбухающий триоктаэдрический минерал — "дефектный" хлорит — Mg-хлорит. Основным структурным элементом, ответственным за разнообразие промежуточных фаз этого ряда, является степень совершенства и законченности формирования бруситовых слоев, а не соотношение и порядок распределения разбухающих монтмориллонитовых и хлоритовых межслоевых промежутков.

Совокупность полученных результатов позволяет считать, что высокомагнезиальные корренситы, корренситоподобные минералы и Mg-хлориты в эвапоритовых формационных комплексах имеют седиментационно-диагенетическое происхождение.

Корренситы гидротермально преобразованных доломито-гипсоносных пород. Высокомагнезиальные корренситы и корренситоподобные разновидности описаны в миоценовых гипсах и доломитах ряда районов Японии. Особенно высокой магнезиальностью и мономинеральностью отличаются корренситы (см. табл.29, обр.9—11) из гидротермально переработанных гипсоносных пород рудных месторождений Куроко и Ното [Sudo, Shimoda, 1981]. Сходный тип корренситов описан в гидротермальных жилках, секущих доломитизированные известняки (см. табл.29, обр.12). Как отмечалось, обязательным спутником корренситов в терригенно-эвапоритовых формациях являются Fе-иллиты. Важно отметить, что в гидротермально измененных породах корренсит вместе с гидрослюдами, как правило, не встречается [Коссовская, Дриц, 1975, 1985].

Корренситы карбонатных формаций. Если присутствие группы корренситовых минералов прослеживается в пермо-триасовых эвапоритовых формациях бассейнов многих стран мира и их парагенез с гипсами выступает особенно отчетливо, определялись известной реакцией Гейдингера, то распространение корренситов в карбонатных формациях требует специального обсуждения. Б.Кюблер [Kübler, 1973], выделивший корренситы карбонатных формаций в самостоятельную генетическую группу, приводит довольно многочисленные примеры находок корренситов в доломитах, а иногда даже в известняках. В ряде случаев карбонатные породы встречаются вместе с гипсами, однако это наблюдается далеко не везде. Судя по литературе, которая содержится в работе Б.Кюблера, корренситы в карбонатных бессульфатных формациях приурочены главным образом к двум стратиграфическим уровням — карбону и кембрию (США, Австралия, Франция). В то же время хорошо известно, что обычно в известково-13, зак. 642

доломитовых формациях разного возраста корренситы встречаются редко. К карбонатным породам чаще приурочена другая группа магнезиальных силикатов — палыгорскиты и сепиолиты, часто встречаются Fe-иллиты и иллиты, иногда монтмориллониты.

Генезис корренситов в карбонатных формациях стал понятен в результате очень детальных исследований М.Н.Петерсона [Peterson, 1961, 1962], описавшего группу корренситоподобных минералов в карбонатных формациях верхнемиссисипского возраста плато Камберленд в штате Тенесси (США). Автор подробно описал эту формацию чистых карбонатных пород мелководного шельфового моря, провел фациальный анализ, выделив 19 литологических типов различных неорганических и органогенных известняков и доломитов, тщательно изучил петрографию и состав нерастворимых остатков. В результате этот объект также может служить моделью, объясняющей генезис корренситов в чисто карбонатных формациях. Корренситы и родственные им минералы были встречены почти во всех типах как известняков, так и доломитов.

Анализируя состав, взаимоотношения пород и характер органических остатков, автор приходит к заключению о повышенной солености верхнемиссисипского бассейна. Образование минералов корренситовой группы осуществлялось в результате высокого содержания Мg в иловых и в поровых погребенных водах и взаимодействия его с примесью (<5%) первичных алюмосиликатных компонентов. В немногих известняках, формировавшихся в условиях нормальной солености, в ассоциации глинистых минералов присутствуют в очень малых количествах иллит, смектит и даже каолинит, служившие первичным сырьем для образования корренситов в условиях повышенной солености. Источником Мд, помимо первичных "захваченных" вод, могли служить наиболее широко распространенные криноидеи, в составе раковин которых содержится до 15% MgCO₃. освобождающегося при перекристаллизации неустойчивого в диагенезе и эпигенезе магнезиального кальцита в собственно кальцит. М.Н.Петерсон предполагает возможность образования корренситовой группы как в диагенезе, так и при постдиагенетической перекристаллизации пород, о чем особенно свидетельствуют концентрация корренситовых минералов на поверхностях микростилолитовых швов известняков.

По-видимому, такой же генезис могли иметь корренситы в вендских и кембрийских карбонатных формациях Австралии и Сибири [Kübler, 1973; Котельников, Солодкова, 1977]. Известно, что карбонатные позднепротерозойские и кембрийские бассейны отличались повышенным содержанием и активностью Mg, отразившихся даже на кристаллохимических особенностях глауконитов, приуроченных к этим породам.

Как уже говорилось, выделение Б.Кюблером корренситов карбонатных формаций в самостоятельный генетический тип было неоправданно, так как по химическому составу, механизму образования и по парагенезу с иллитами они относятся к одному генетическому типу [Коссовская, Дриц, 1983]. Корренситы, близкие к мономинеральным, и Mg-хлориты известны также в солях пермотриасовых отложений Франции, Северной Африки, а также в СССР, в кембрийских солях Сибирской платформы [Lucas, 1962; Соколова, 1982; Шутов, 1975].

Возникает вопрос, не являются ли различные типы магнезиальных силикатов образованиями, свойственными бассейнам определенных временных интервалов в истории земной коры. К такому наиболее выразительному периоду формирования корренситов могут быть прежде всего отнесены эвапоритовые бассейны перми и триаса. В отложениях этого возраста находки минерала группы Мускорренсита известны на огромной территории, начиная от Приуралья и кончая всей Западной Европой, Северной Африкой и США. Кроме того, присутствие корренситов отмечается (рис.48) и для других крупных эпох глобального эвапоритообразования, начиная от венда Сибири, Австралии и США до неоген-

эвапо	и максимального ритонакопления Н.А. Жаркову)	Сульфатно- соленосные формации	Доломитово- карбонатные фации	Минералы- спутники
N	*********	l l		
₽	_			
К			1 2	
J		‡ 2		-
Т		3 2 5 6 7 8 9])
P ₂				Fe-иллиты
P ₁		<u> </u>		
С,	***********		8 11	
C ₂ C ₁]
D ₃		4104 ₹11	1	} Fе-иллиты
D ₂		•	1	
s				
0	1			
€,			A A12	_
€,			1 12 4 112	
$\epsilon_{\scriptscriptstyle 1}$			12	
PZ	***************************************		\$12 \$11	

Рис.48. Стратиграфическая приуроченность корренситов к глобальным эпохам эвапоритового осадконакопления

1 — Япония (формация Куроку); 2 — Франция; 3 — Приуралье; 4 — ГДР—ФРГ; 5 — Великобритания; 6 — Северное море; 7 — Италия; 8 — США; 9 — Северная Африка; 10 — Прибалтика; 11 — Австралия; 12 — Сибирская платформа

палеогеновых альпийских моласс [Kossovskaya, 1972; Kubler, 1973; Lippman, 1954, 1956; Lucas, 1962; Monnier, 1982; Peterson, 1961, 1962].

Для другой группы магнезиальных силикатов — палыгорскит-сепиолитов — такой "пиковой" эпохой максимального распространения как на континентах, так и в океанах является конец мела—эоцен. Причины, обусловившие специфику определенных условий глобального формирования разных групп магнезиальных силикатов, еще предстоит расшифровать.

ЖЕЛЕЗИСТО-МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ КОРРЕНСИТЫ ЗОНЫ ЭПИГЕНЕЗА КЛАСТОГЕННЫХ И ВУЛКАНОГЕННЫХ ФОРМАЦИЙ

Корренситы этого типа свойственны гумидным, нередко угленосным формациям со специфическим составом свежего обломочного материала терригенного и вулканогенного происхождения. Наиболее детально изучена группа Fe—Mg-корренситовых минералов меловой угленосной формации Западного

Верхоянья [Коссовская, 1962; Коссовская, Дриц, 1975; Коссовская и др., 1963]. Там же была впервые установлена приуроченность этого типа корренситов к ломонтитовой зоне цеолитовой фации регионального эпигенеза [Коссовская, Шутов. 1976].

Как известно, цеолитовая фация регионального эпигенеза хорошо изучена во многих регионах интенсивного проявления вулканической деятельности. Первое выделение цеолитовой фации погружения и описание ее зональности сделал Д. Кумс [Coombs, 1954] для мощного комплекса вулканогенных триасовых граувакк Новой Зеландии. Позднее она была очень детально изучена в неогеновых вулканогенных комплексах Японии [Iijima, Utada, 1971; Kimbara, Sudo, 1973], в Исландии [Мепеgan et al., 1982; Walker, 1960], на Камчатке [Набоко, Берхин, 1970]. Основное внимание при изучении зонального строения цеолитовой фации в разрезах уделялось составу последовательно сменяющих друг друга цеолитов. Сопровождающие слоистые силикаты почти не были исследованы. В 70-е годы они привлекли внимание главным образом японских исследователей, а корренситовая группа (смешанослойные хлорит-смектитовые минералы) заняла свое место в четком парагенезе с ломонтитом между вышележащей смектит-гейландит-анальцимовой зоной и нижеследующей хлорит-альбит-эпидотовой зоной формации зеленых сланцев [Кizaki, 1971].

Несколько отличающийся состав и генезис корренситов в терригенных и вулканогенных формациях делают целесообразным их раздельное описание, хотя механизм образования рассматриваемого генетического типа в обоих случаях идентичен. Здесь в известной мере реализуется ряд последовательных превращений: смектить—смешанослойные смектит-хлориты (корренситовая группа)—хлориты, образующийся при нарастающих температурах погружения пород в более глубокие зоны [Dunoyer de Segonzac, 1969].

УГЛЕНОСНЫХ ФОРМАЦИЙ среднеаркозового грауваккового COCTABOB. Смешанослойные минералы группы корренсита распространены мощном разрезе нижнемеловых **УГЛЕНОСНЫХ** отложений Приверхоянского прогиба. Этот детально изученный объект может быть рассмотрен как модель генезиса корренситов данного генетического типа [Коссовская, 1962: Коссовская и др., 1963]. В разрезе мощностью приблизительно 2500-3000 м наблюдается чередование песчаных пачек с пакетами песчаноалеврито-глинистых пород, к которым приурочены пласты углей. По составу обломочного материала породы относятся к средним аркозам с обильными Са—Nа-плагиоклазами ряда от альбита до андезина и высоким содержанием биотита, составляющим иногда до 20-25% от общего состава пород. Породы обогащены фемическими минералами (пироксены, амфиболы), присутствующими в верхах разреза и исчезающими в результате внутрислойного растворения в зоне появления парагенеза корренситоподобных минералов и ломонтита.

Наиболее хорошо окристаллизованы корренситоподобные минералы в цементе песчаников. Они заполняют поры или образуют крустификационные каемки с облекающие тонкоигольчатым строением, обломочные зерна. Иногда наблюдается зональное заполнение поровых промежутков. В периферийной части пор минерал окрашен в интенсивно-зеленый цвет; при переходе к центральным участкам окраскабледнеет, а в центре пор нередко присутствуют халцедон-гидрослюдистые агрегатные скопления или ломонтит. псевдоморфозы **зеленоватых** новообразованных минералов Микроскопически корренситоподобные минералы не отличимы от хлорита:показатель преломления пластинок, лежащих на базисе, $n = 1.618 \div 1.620$, двупреломление слабое.

Первое появление корренситоподобных минералов вместе с ломонтитом наблюдается при погружениях ~1500—2000м. В породах вышележащей зоны развиты поликомпонентные ассоциации глинистых минералов, среди которых 188

нередко доминирует смектит. В парагенезе со смектитами в разрезах платформенного типа внешнего борта Приверхоянского прогиба и Вилюйской впадины иногда встречаются цеолиты группы гейландита и стильбита. Степень измененности пород четко индицируется уровнем метаморфизма углей. В верхней зоне приверхоянских разрезов и на платформе присутствуют бурые угли, к породам с ломонтит-корренситовой ассоциацией приурочены угли марок Г и ПЖ. Мощность зоны с ломонтитом и корренситоподобными минералами достигает 2000—2500 м. В нижележащих более измененных породах триаса и перми, идентичных меловым по составу обломочного материала, ломонтит исчезает, уступая место прениту и далее эпидоту, а корренситоподобные минералы сменяются хлоритом [Коссовская, Шутов, 1976].

Корренситоподобный минерал нижнемеловых пород Якутии был описан авторами под названием "сангарит" по месту его первоначальной находки в разрезе угленосной формации пос. Сангары на р. Лене [Дриц, Коссовская, 1963]. Кристаллохимическое своебразие этого минерала, отличающегося от всех известных минералов корренситовой группы, заключается в отсутствии эффекта разбухания при насыщенности образца органическими жидкостями.

сангаритов Специфической особенностью является железистость — $Fe_2O_3+FeO = 22.70\%$ (см. табл. 29. обр. 13). Высокое содержание Fe^{2+} определяется физико-химическими особенностями среды минералообразования в породах угленосной формации. Обилие рассеянных органических остатков создает закисную среду, обусловливающую высокую реакционную способность двухвалентного железа. Близкий по составу и структуре к сангариту 28Å минерал был встречен авторами в пермо-триасовых граувакковых породах Полярного Приуралья также в ассоциации с ломонтитом (Коссовская. Дриц. 1975). Образование сангаритов в обоих случаях было связано с трансформационными преобразованиями обломочного биотита. Интересные данные, иллюстрирующие этот процесс, были получены А. Мёнье и Д. Прустом [Muenier, Proust, 1982] при петрографическом изучении пропилитизированных сиенитов. Оказалось, что биотиты непосредственно замещаются корренситами. причем последние полностью наследуют состав минерала-хозяина.

Нужно отметить, что в угленосных формациях, так же как и в эвапоритовых, постоянным спутником корренситов являются иллиты.

Корренситы зон регионального катагенеза вулканогенно-кластогенпород активных поясов. В кайнотипных эвгеосинклинальных зонах, особенно в областях с корой переходного типа от континентов к оке-Н широко развиты мезозойские третичные очень изобилующих граувакк, обломками вулканогенных СЫ вулканогенных средними и основными плагиоклазами. нередко фемическими минералами. Эти комплексы включают вулканические породы от андезитобазальтов до риолитов.

Для данных толщ очень хорошо установлена и детально изучена повсеместная зональность цеолитовой фации регионального эпигенеза (катагенеза). Как уже упоминалось, обнаруженная впервые в мощном 10-километровом разрезе триасовых граувакк Новой Зеландии [Coombs, 1960], она особенно детально исследована учеными Японии [Iijma, Utada, 1971; Kimbara, Sudo, 1973]. Как правило, от поверхности выделяются четыре зоны, глубина которых зависит от геотермического градиента данного региона. Особенно подробно они изучены в 5000-метровом разрезе отложений прибрежной зоны Японского моря в нефтеносном районе Ниигата [Iijima, Utada, 1971]. Прямые измерения температур и сопоставления их с данными по маркам метаморфизма углей позволили определять интервалы температур, характерных для каждой зоны:

I — зона неизмененного стекла и плагиоклаза, присутствуют кристобалит, смектиты (глубина до 800 м, Т до 40°С); II — зона клиноптилолита (гейландита).

морденита, кристобалита, смектита (глубина до 2400 м, *Т* 40—60°С); III — зона анальцима, образующегося за счет клиноптилолита и морденита, кварц; в нижней части зоны — появление ломонтита и смешанослойных смектит-хлоритовых минералов (глубина 2900—3500 м, *Т* 85—90°С); IV зона — зона массового развития ломонтита, корренсита, появление амезита (глубина до 4500 м, *T* 120—125°С).

Схема описанной зональности проявляется очень четко в различных районах развития "формации зеленых туфов", а также в других неоген-палеогеновых и мезозойских формациях Японии. Ниже по разрезу появляются альбит-пренит-пумпеллиитовая и эпидот-хлоритовая зоны зеленосланцевого метаморфизма.

Идентичная зональность закартирована в меловых и неоген-палеогеновых вулканогенно-граувакковых формациях в североамериканском обрамлении Тихоокеанского пояса и во многих других мощных разрезах вулканогенно-кластогенных комплексов разных районов мира. В случае присутствия углей в этих формациях появление ломонтитовой зоны четко коррелируется с показателем преломления витринита и выходом летучих [Kisch, 1975; Frey et al., 1987]. Ломонтитовая зона приурочена к интервалу между длиннопламенными и паровично-жирными углями (температура углефикации 70—200°С). Следует отметить, что в большинстве упомянутых работ основное внимание концентрировалось на цеолитах, используемых как индекс-минералы зон регионального эпигенеза. Корренситы и корренситоподобные минералы отмечаются только в единичных работах.

Механизм стадийных преобразований слоистых силикатов, начиная от триоктаэлрического смектита, через корренситоподобные фазы до хлоритов, как уже отмечалось, изучен О.В. Чудаевым [1978] на примере верхнемелового флиша (Камчатка), представленного однородной 5-ки-Ильпинского полуострова вулканогенных граувакк, где выделяются следующие зоны: лометровой толшей 1) собственно смектитов, точнее, смешанослойных сапонит-хлоритовых фаз с преобладанием смектитовых слоев, присутствующих как в цементе Песчаников. так и в глинах в пределах верхних 500 м разреза; 2) устойчивого распространения группы корренситоподобных минералов (глубина до 4000 м); 3) появления и постепенного нарастания содержания собственно хлорита (глубин свыше 4000м). Корренситы относятся к Fe--Mg-группе, судя по химическому валовому составу фракции <0,001 мм, где содержание (Fe₂O₃ + FeO) примерно в 2 раза превышает содержание МgO.

Автор упоминает о присутствии в верхах разреза гейландита, сменяющегося при движении вниз ломонтитом. Этот пример, по-видимому, иллюстрирует стадийность образования корренсита, хотя отсутствие непрерывного ряда от сапонита до корренсита с постепенно увеличивающейся долей хлоритовых пакетов делает этот вывод проблематичным. Тем не менее индикаторная (наряду с цеолитами) роль корренситов в постдиагенетических преобразованиях свежих кластогенных пород "первого цикла" седиментогенеза, которому не предшествовало заметное наземное выветривание, сомнений не вызывает.

Очевидно, в других районах широкого развития ломонтитовой зоны корренситоподобные минералы не отмечались только потому, что диагностика их достаточно сложна. По оптическим свойствам корренситовые минералы практически трудно отличить от хлоритов и сапонитов, а расшифровка результатов рентгеновского анализа при отсутствии на дифрактограммах субпериода требует специального исследования.

Такое заключение делается особенно очевидным на примере изучения зональности преобразований современных, четвертичных и третичных базальтоитов Исландии. В последние годы хорошо изученная зональность гидротермальной цеолитовой фации 1000-метровой толщи базальтоидов Восточной Исландии была "наращена" еще почти 2000-метровым комплексом базальтоидов, вскрытым скв. IRDP в Рейдфьорде [Mahegan, Robinson, 1982].

В трехкилометровом разрезе последовательно вскрыты все зоны: преобразований вплоть до эпидот-пренит-альбитовой. В устье скважины зафиксированы $T \sim 100$, а на забое — $\sim 300^{\circ}$ С. Ломонтитовая зона устойчиво появляется в скважине с глубины около 200 м от поверхности и сменяется пренит-эпидотовой зоной на глубинах около 1200 м. В интервале глубин около 200—600 м постепенно исчезает смектит и устойчиво появляется хлорит, прослеживающийся до забоя скважины. О группе корренситоподобных минералов в этом очень детально изученном разрезе даже не упоминается, хотя можно было уверенно предсказать, что эти минералы должны обязательно присутствовать в интервале, соответствующем примерно ломонтитовой зоне. И действительно, корренситы были обнаружены в базальтоидах Исландии в геологически "предназначенном" им интервале и оказались химически "родственны" Fe—Mg-ряду смектитов—жорренситов—хлоритов зон регионального эпигенеза [Гептнер и др., 1987].

Обращает внимание сходство индикаторых минералов и "парность" появления ломонтита и корренситоподобных минералов в разных геологических формациях, начиная от наиболее простых, однородных по составу осадочнотерригенных комплексов со свежим первично-кластогенным материалом вулканогенно-осадочных граувакковых толщ и кончая собственно вулканическими формациями с разным петрохимическим составом пород.

Несмотря на более сложные ассоциации цеолитов в вулканических комплексах (что связано с колебаниями состава вулканических пород от кислых до основных, с наложенным действием гидротермальных растворов и, наконец, с высокими и колеблющимися значениями геотермального градиента в разных районах), зональность смены "ведущих" цеолитов и появления вместе с ломонтитом Fe—Mg-корренситов прослеживается повсеместно.

это позволяет считать, что Fe—Mg-корренситы являются индикаторными минералами, появляющимися в определенном интервале температур на четких уровнях или фациях регионального эпигенеза [Коссовская, Шутов, 1976]. Термодинамические условия их формирования в процессе превращения смектит—группа корренсита—хлорит близко совпадают с уровнем формирования такого индекс-минерала, как ломонтит, а иногда и анальцим, однако вопрос о границах распространения и устойчивости корренситов, конечно, еще предстоит исследовать. Корренситы вулканогенных комплексов относятся к Mg—Fe²⁺—Fe³⁺-типу и отличаются различным соотношением этих элементов, повидимому, зависящим от состава породы-хозяина (см. табл. 29, обр. 13—19). В описанном типе Fe—Mg- и Mg—Fe-корренситов, вероятно, действует механизм стадийных превращений, предложенный Д. Сегонзаком [Dunoyer de Segonzac, 1969], в отличие от корренситов эвапоритовых формаций, где Mg-корренситы имеют синтетическое происхождение.

Из приведенного материала следует, что появление корренситоподобных минералов в определенном интервале температур может наблюдаться на объектах с разной степенью сложности геологических условий. В качестве модели может быть принят миогеосинклинальный угленосный комплекс однородных нижнемеловых песчаников Приверхоянского прогиба, где зона парагенеза ломонтита с корренситоподобными минералами протягивается на расстояние свыше 100 км от Хатангской впадины до Приалданья, а мощность 2500 м. Однородный состав пород, относительно низкие значения геотермического градиента (<30° С/км), присутствие углей разных марок выявляют очень простую картину индикаторов палеотемпературного режима: смектит-гейландита (иногда стильбита), ассоциирующих с пластовыми бурыми углями и ломонтит-корренситоподобных минералов; ассоциирующих с углями марок Г и ПЖ [Коссовская, 1962].

Возможно, сходными моделями, хотя уже несколько усложненными проявлениями локальной гидротермальной деятельности, могут служить разрезы миоценовых граувакк Ильпенского полуострова Камчатки [Чудаев, 1978].

а также мощные граувакковые комплексы Тихоокеанского побережья Северной Америки. Моделью сложной зональности вулканогенных формаций эвгеосинклинальных областей могут служить третичные и четвертичные вулканогенные формации. Японии [Iijima, 1980; Kizaki, 1971; Shimazu, 1971]. Выявление зональности усложнено разнообразием состава чередующихся вулканогенных пород от андезит-базальтов до риолитов, периодическим наложенным действием гидротермальных растворов. Наиболее четко этот тип зональности установлен и изучен на примере миоценовой формации зеленых туфов Японии.

Мощность зон существенно сокращена вследствие более высоких значений геотермического градиента в этом регионе, превышающих 40°С/км. Чем более молода и "жива" система, тем труднее выявляется зональность. Зональность исчезает или делается крайне сложной и затушеванной в пределах гидротермальных полей с высокими значениями теплового потока. [Коссовская, Шутов, 1975; Синдеров, Петрова, 1990]

Fe---Mg-КОРРЕНСИТЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ НА КОНТИНЕНТАХ И В ОКЕАНАХ

значениях геотермального градиента. превышающих ЗОНАЛЬНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ И ДРУГИХ СОПРОВОЖДАЮЩИХ ИНДИКАТОРНЫХ минералов полностью исчезает. Это явление наблюдается до устойчивого появления однородной ломонтитовой зоны во всех регионах современной активной вулканической и гидротермальной деятельности на Камчатке, Курильских островах [Набоко, Берхин, 1970], в Японии [Iijima, 1980], Исландии [Mehegan, Robinson, 1982; Walker, 1960]. В верхней зоне (до глубины 1 км) царит многообразие сочетаний различных цеолитов и других новообразованных минералов (включая такие высокотемпературные минералы, относящиеся к зеленосланцевой фации, как пренит и эпидот). Это разнообразие мало зависит от первичного состава пород — одинаковые ассоциации развиваются как по основным, так и по кислым породам, а контролируется почти исключительно температурой и составом растворов, проницаемостью пород, близостью к центрам активной вулканической деятельности. В зависимости от этого может наблюдаться картирующаяся горизонтальная зональность.

Железисто-магнезиальные корренситы данного генетического типа близко к описанным выше корренситам зон регионального эпигенеза — начального метаморфизма. Они также встречаются в вулканогенных породах разного состава (от базальтов до дацитов), занимают те же структурные позиции в породах (от заполнения свободных пространств до частичного или полного замещения основной массы пород). Появление их также связано с определенными интервалами температур и других физико-химических условий, промежуточных между формированием смектитов и хлоритов, т.е. так же, как во всех других случаях, описываемые минералы являются "соседями" смектитов, с одной стороны, и хлоритов — с другой.

Основным отличием является локальность развития ассоциаций слоистых силикатов и цеолитов, разнообразие их состава, смена одних ассоциаций другими на протяжении от десятков до единичных метров. Они встречены в современных и древних областях гидротермальной деятельности наложенного характера как в наземных, так и в подводных обстановках на океаническом дне, получены также при экспериментальных исследованиях. Остановимся кратко на нескольких примерах. распространения корренситов данного генетического типа на континентах и в океанах.

В древних гидротермальных полях корренситы описаны М.А. Ратеевым с соавторами в силурийских андезито-базальтах Южного Урала [Ратеев и др., 1972] и в девонских мандельштейновых базальтах Тимана. В тиманских базальтах 192

миндалины с закалочной оторочкой заполнены крупночейшуйчатым светлозеленым интенсивно друпреломляющим корренситом. В крупных миндалинах в центральной части иногда присутствует селадонит (см. табл. 29, обр. 21) (устное обращение И.М. Симановича).

М.А. Ратееву и др. [1972] удалось проследить всю гамму переходов от хлорита (А) с небольшим содержанием разбухающих слоев (В) (А:В = 90:10) через ряд корренситов и корренситоподобных минералов (А:В от 70:30 до 40:60) до триоктаэдрического монтмориллонита в пачке миндалекаменных базальтов и базальтовых туфов мошностью всего около 10м. Хлорит. минералы корренситовой группы и смектит заполняют миндалины, в сильно измененных породах замещают основную массу, иногда заполняют трещины плагиоклазов. Хлорит присутствует в базальтах, прилегающих к зоне разлома, где, по мнению М.А. Ратеева с сотрудниками, растворы имели наиболее высокую температуру. По мере удаления от разлома количество разбухающих слоев увеличивалось вплоть до появления смектита. В миндалинах хлорит присутствует в парагенезе с альбитом, смектит — с цеолитами.

Очень выразительным примером корренситов в таких услових являются "Зеленые минералы" современного гидротермального месторождения на о-ве Кунашир (Курильские острова), которые описали С.И. Набоко, С.Ф. Главатских [1970]. Мы также посетили и изучили разрез и некоторые минералы этого месторождения. Рядом скважин пройдена толша вулканических пород плиоценмиоценного возраста на глубину около 700 м. Толща состоит из трех пачек: верхняя — туфы и лавы андезит-базальтового состава, средняя — "спекшиеся" пепловые туфы и дациты и нижняя, где вновь преобладают породы андезитбазальтового состава. Состав гидротермальных минералов крайне разообразен и не подчинен ни первичному составу пород, ни глубине залегания. Среди "зеленых" слоистых силикатов присутствует смектит, смешанослойные смектитхлориты (корренситы) и хлориты. "Зеленые" минералы развиваются по основной массе пород, иногда полностью замещая стекловатую массу спекшихся туфов, образуются по включениям "фьямме", в туфах замещают фрагменты пород различного состава. Ассоциация цеолитов разнообразна: присутствуют морденит, анальцим, гейландит, ломонтит и др. Встречаются также адуляр, пренит, эпидот, распространены кварц, кальцит и др. Данный комплекс представляет типичную "живую" гидротермальную систему с еще установившимся режимом и отсутствием равновесных ассоциаций минералов. Своебразное распределение "зеленых" минералов в средней толще пемзовых дацитовых туфов установили С.И. Набоко и С.И. Берхин [1970] на глубинах 300-500 м. Здесь наблюдается как бы обратная зональность распределения. В кровле толщи присутствуют хлорит, в средней части — корренситы, в наиболее глубокой части разреза они сменяются смектитом. Объясняется это тем, что в кровле толщи пемзовых туфов, являющейся относительным водоупором между водоносными андезитобазальтовыми горизонтами. зафиксированы максимально высокие температуры (160°C) гидротермального подтока. При нисходящих движениях по слабопроницаемой толще спекшихся дацитовых туфов растворы остывают и температуры снижаются. Этот тип распределения можно рассматривать как одну из начальных фаз еще не установившейся зональности стабильного возрастания геотермального градиента.

Интересно, что корренситы, обнаруженные в преобразованных океанических базальтах в обстановках повышенных значений теплового потока, характеризуются химическим составом, очень близким к гидротермально-преобразованным базальтоидам древних континентальных толщ (см. табл. 29, обр. 22, 23). Корренситы были изучены в скв. 456 и 456А в центральной части Марианского желоба В.Д. Шутовым [1982] и в скв. 471 в Калифорнийском заливе — В.Н. Гречиным с соавторами [Greghin et al., 1981].

Скв. 456 и 456А вскрыли пачку базальтовых пиллоу-лав мощностью около 40 м. толшу карбонатно-кремнистых осадков плейстоценового "обратная" послевозраста. Интересно, что здесь наблюдается та же довательность расположения зон с корренситом и смектитом, которая отмечалась в дацитовых туфах в скважинах наземного гидротермального поля на о-ве Кунашир. В верхней пачке базальтов распространены корренситы в парагенезе с крупными вкрапленниками и тонкой россыпью сульфидов железа, кальцитом, альбитом и эпидотом, ниже следуют везикулярные базальты с гидроокислами Fe и Mn, сопровождающиеся смектитами. Корренситы и смектиты окрашены в светло-зеленый цвет, заполняют везикулы, замещают основную стекловатую массу, иногда плагиоклазы. Породы кажутся как бы пропитанными глинистой дисперсной массой, только в везикулах наблюдается иногда чешуйчато-аграрные структуры слоистых силикатов. Более высокие значения температур в верхней части базальтовой толщи непосредственно под осадочным чехлом объясняются теплоизолирующим эффектом "одеяла" слабопроницаемых вышележащих карбонатно-кремнистых осадков. Локальность гидротермальных преобразований подчеркивается тем, что в скв. 456 мощность корренситовой зоны с сульфидами достигает 20 м. а в скв. 456А. расположенной всего на расстоянии около 200 м, она сокращается до 4—5 м. Это хорошо коррелируется со значениями величин теплового потока, в скв. 456 он в 3 раза выше, чем в скв. 456A.

В скв. 471 корренситы обнаружены в одном из интервалов сильно измененных диабазов, чередующихся с тонкими прослоями осадков, залегающих ниже осадочной плейстоцен-миоценовой толщи карбонатно-кремнистых пород [Grechin et al.,1981]. Состав корренситов очень близок к другим корренситам гидротермально-измененных базальтов как в наземных, так и в подводных условиях (см. табл. 29, обр. 24).

Мало отличаются от вышеописанных минералов корренситы, выделенные из сильно измененных глинизированных габброидов Восточной Камчатки (см. табл. 29, обр. 26), переданных авторам М.С. Макаровым.

Наконец, практически тот же состав имеют корренситоподобные минералы, полученные в результате экспериментальных работ по изучению гидротермальных преобразований базальтов под воздействием морской воды [1982]. При Т до 200°С образовывался триоктаэдрический Mg-смектит, при Т= 300°С появились корренситы в ассоциации с ангидритом. Самыми близкими к мономинеральному корренситу оказались минералы, полученные при эксперименте с наиболее высоким отношением вода-порода, равном 125:1 (см. табл. 29, обр. 26).

Не вызывает сомнений, что корренситы гидротермально-преобразованных базальтов — минералы очень стабильного химического состава (см. табл. 29, обр. 21—26). Температуры их синтеза в этих обстановках достигают 200°С, при более низких температурах формируются смектиты. Очевидно, корренситы гораздо шире распространены среди продуктов гидротермального изменения базальтоидов, чем это известно сейчас. Следует отметить, что первая находка смешанослойного упорядоченного хлорит-смектитового минерала, образующего розетковидные сростки, в везикулах базальтоидов Мозамбика была сделана более 35 лет назад Я. Ирли и И. Мильном [Reynolds, 1980]. Как уже говорилось, оптически эти минералы трудно отличимы от хлоритов, за которые они, скорее всего, обычно и принимаются.

Наконец, можно отметить еще два типа корренситоподобных минералов глубокого гидротермального преобразования, доводящие кристаллические породы до аргиллитоподобного состояния. Первый тип — это очень чистые светло-зеленые Mg-корренситы с показателем преломления n=1,538-1,542, описанные М.И. Жеру [1978] в скважинах, вскрывших древний кристаллический фундамент Молдавии. В разрезе корренситы и корренситоподобные минералы 194

присутствуют не только в доминирующих глубокоизмененных ультрабазитах, но и в "аргиллизатах" — глиноподобных породах, образовавшихся по пегматоидным гранитам (см. табл. 29, обр. 27—29). По-видимому, концентрация Мg в циркулирующих гидротермальных растворах была достаточно высока и стабильна, чтобы обеспечить глубокие преобразования и даже полную глинизацию не только ультрабазитов, но и кислых пород.

Ко второму "контрастному" типу можно отнести своебразные Fe³⁺-корренситы (см. табл. 29, обр. 24) с очень высоким содержанием окисного железа, встреченные в сильно измененных меловых порфиритах одного из Мп-рудных районов Аджаро-Триалетской зоны Большого Кавказа [Хамхадзе и др., 1981]. Корренсит замещает интерстиционные пространства в породах, имеет буроватую окраску.

МЕХАНИЗМ ХЛОРИТИЗАЦИИ САПОНИТОВ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-И ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИ-ИЗМЕНЕННЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

О.В. Чудаев [1978] на примере мощного разреза вулканических граувакк выделил сапонитовую, корренситовую и хлоритовую зоны, сменяющие друг друга при увеличении глубины залегания пород. На этом основании можно было предположить существование стадийного механизма формирования хлорита за счет сапонита через смешанослойные фазы хлорит-сапонит. Однако в действительности структурный механизм этого преобразования, также как и эволюция химического состава минералов, оставались неясными. В частности, оставался без ответа вопрос о том, является ли преобразование сапонита в хлорит аналогом иллитизации смектита в том смысле, что существует серия непрерывных переходов от сапонита к хлориту через смешанослойные фазы хлорит-сапонита со всевозможными содержаниями хлоритовых и сапонитовых слоев.

Столь же неясными был структурный механизм образования корренситов являются ли они результатом твердофазового перехода от сапонита к корренситу или формируются путем локального растворения-переотложения сапонитов или синтезируются из растворов (например, в цементе песчаников). Требует выяснения и вопрос о происхождении триоктаэдрических сапонитов. Хотя поставленные вопросы еще не решены полностью, тем не менее ряд деталей оказался проясненным после результатов работы А. Иноэ [Inoue, 1987], который изучил преобразование смектитов в хлориты на примере кремнистых пирокластических пород, которые были подвергнуты гидротермальным и эпигенетическим изменениям. В качестве объекта исследования были выбраны третичные пирокластические осадки в округе Хокуроко (Япония), в который входит составной частью рудное Cu—Pl—Zn-сульфидно-сульфатное рождение. По этой причине оказалось возможным проследить поведение смешанослойных фаз хлорит-сапонитов в вулканических породах подвергнутых как гидротермальной, так и эпигенетической переработке. Район Ождейт, в пределах которого было пробурено 22 скважины, относится к миоценовой формации и состоит из кремнистых туфов, глин и базальтовых пород, которые были подвергнуты гидротермальным изменениям в период рудной минерализации Куроко. Другой район, Охиу, расположенный в 25 км к востоку от района Охдейт, относится к миоплиоценовой формации, содержащей пемзовые туфы и туфовые брекчии, подвергнутые эпигенетическим преобразованиям.

Характерно распределение пород и минералов, окружающих рудное тело Куроко. В центре гидротермальных изменений существует зона иллита и хлорита, а по краям — зоны смектита и цеолита. Промежуточные зоны заполнены смешанослойными: фазами хлорит-сапонитов и иллит-смектитов. Диоктаздри-

монтмориллонит ческий является основным ГЛИНИСТЫМ минералом смектитовой и цеолитовой зон. Триоктаэдрический сапонит локализован главным образом в гиалокластитовых базальтах и в зеленых включениях пемзовых туфов в смектитовой зоне. Смещанослойные хлорит-сапониты наиболее широко распространены в пемзовых туфах, в туфовых брекчиях. Они также вместе с ломонтитом распространены в базальтовых породах. В смектитовой зоне встречается обломочный иллит. Здесь редко встречаются диоктаэдрические фазы и повсеместно распространены цеолиты. сапониты, смещанослойные хлорит-сапониты, разбухающий хлорит и корренсит. Сапонит замещает стекловатые выделения и обломки пемзы в туфах, а также заполняет интерстиционные полосы в туфах и туфовых брекчиях. Сапонит сосуществует с клиноптилолитом и морденитом.

Корренситоподобные минералы замещают локально пемзовые и стекловидные выделения на глубине, превышающей 420м. Они обычно сосуществуют с ломонтитом, иногда с морденитом и анальцимом. Отмечается, что на всей глубине скважины зерна кварца остаются неизмененными, присутствуют свежие фенокристы авгита, но происходит постепенная альбитизация кальцита.

Анализ дифракционных кривых, соответствующих сапониту, смешанослойным фазам хлорит-сапонит и хлориту, выявил четкие закономерности, которые оказались общими для всех триоктаздрических слоистых силикатов и заключались в следующем. По мере увеличения глубины погружения породы или удаления от рудного тела встречается только три дискретные группы смешанослойных хлорит-сапонитов: 1) смешанослойные хлорит-сапониты с концентрацией разбухающих слоев 80—100%; 2) корренситы и коренситоподобные минералы с содержанием разбухающих слоев 40—50%, с четко выраженной тенденцией к упорядоченному чередованию разнотипных слоев; 3) смешанослойные хлорит-сапониты с концентрацией разбухающих слоев 0—15%.

Эти результаты практически совпадают с выводами, которые были сделаны А.Г. Коссовской с соавторами [1975] и В.И. Дрицем и Б.А. Сахаровым [1976] на примере изучения корренситов седиментационно-диагенетического происхождения о том, что при образовании смешанослойных хлорит-сапонитов имеет место дискретный характер распределения концентраций слоев разного типа. В корренситоподобных минералах отмечалось преобладание хлоритовых слоев над сапонитовыми и узкий интервал изменений разбухающих слоев ($50 \ge W > 35\%$). В хлоритах эти авторы отмечали 10-12% разбухающих слоев.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что дискретный ступенчатый характер преобразования сапонита в хлорит через корренситоподобную фазу является общим для всех обстановок их-формирования. В этом принципиальное отличие данного перехода от иллитизации смектитов, в которой наблюдается непрерывная серия смешанослойных иллит-смектитов с постоянно увеличивающейся концентрацией иллитовых слоев.

Открытым пока остается вопрос о структурном механизме рассматриваемого преобразования сапонита в хлорит. Если оно имеет твердофазовый характер, то приходится допустить термодинамическую нестабильность всех промежуточных фаз, кроме сапонита, корренсита и хлорита или их аналогов, содержащих в своей матрице небольшое количество слоев другой природы. Другими словами, при достижении определенного температурного предела или при смене определенного диапазона физико-химических условий прежде устойчивый сапонит как бы "скачком" трансформируется в корренсит или корренситоподобный минерал, который оказывается относительно стабильным в новом интервале физико-химических и температурных условий. Изменение последних вновь "скачком" приведет к формированию хлорита.

Преобразования, подобные описанным выше, могли происходить и путем 196

синтеза из раствора за счет растворения предшествующей фазы. Однако есть ряд данных, представленных А.Иноэ [Inoue,1987], которые как бы противоречат гипотезе новообразования корренситов. Исследование результатов химических анализов триоктаздрических слоистых силикатов свидетельствует о том, что по мере увеличения глубины погружения эпигенетически измененных пород происходило последовательное увеличение степени замещения Si на Al в тетраздрах, повышение общего числа октаздрических катионов за счет уменьшения Na, Ca и K, уменьшение октаздрического Al и увеличение Fe. Чтобы согласовать дискретный характер изменения концентраций хлоритовых и смектитовых слоев в хлорит-сапонитах с непрерывным изменением их химического состава, приходится допустить твердофазовый структурный механизм образования корренситов и хлоритов. Тем не менее необходимы дополнительные исследования, чтобы окончательно выяснить природу хлоритизации сапонита. По-видимому, возможно существование обоих типов механизма образования корренситов.

В заключение подчеркнем, что общий структурный механизм преобразования сапонита в хлорит, который наблюдается для гидротермальных и эпигенетических измененных вулканических пород, не зависит от химического состава слоистых силикатов. Действительно, сапониты, корренситоподобные минералы и хлорит из гидротермально-измененных пород района Охдейт отличались высокой магнезиальностью, тогда как их аналоги из пород, подвергнутых эпигенезу, относятся к железисто-магнезиальным и магнезиальножелезистым разновидностям.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ КОРРЕНСИТОВ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

Анализ структурных формул (табл. 30) и данных табл. 29 позволяет показать, что по трем основным генетическим типам корренситов отвечают четко выделяющиеся три кристаллохимические группы, отличающиеся соотношением катионов ($Fe^{3+} + Fc^{2+}$) и Mg в октаэдрических сетках структуры корренситов.

К первой группе относятся наиболее высокомагнезиальные и маложелезистые корренситы терригенно-эвапоритовых и карбонатно-доломитовых формаций.

Вторая группа корренситов отличается высокой железистостью и распространена в породах зоны глубинного преобразования мощных серий кластогенно-вулканогенных формаций (рис. 49). Для этой группы установлен обычный парагенез с ломонтитами и довольно жесткие температурные интервалы, фиксируемые по изменению марок углей.

Наконец, группа магнезиально-железистых корренситов приурочена к продуктам преобразования базальтоидов. Неожиданным оказалось, что состав корренситов не зависит от того, в наземных или подводных условиях происходило преобразование базальтов. Возможно, что это определяется достаточно высокой температурой, при которой формируется эта группа корренситов, что подтверждено экспериментом.

Особое место занимают Fe-корренситы, описанные H. Хамхадзе и др. [1981], и Мg-корренситы, метасоматически замещающие ультрабазиты и кислые кристаллические породы фундамента [Жеру, 1978]. Эти данные позволяют считать, что дальнейшее накопление фактического материала расширит перечень генетических типов корренситов и позволит установить более четкие кристаллохимические характеристики как этой группы слоистых силикатов, так и их парагенетических спутников.

Дать геокристаллохимическую классификаюцию корренситов пока нельзя, так

Таблица 30 Кристаллохимические формулы корренситов

Катионный состав слоев и межслоев			Образцы								
			2	7	7a	8	9	10	11	12	14
Катионы (бруситового	Al	0,91	1,10	0,94	0,84	1,76	1,83	1,00	1,24	0,73
слоя		Fe ³⁺	—	0,95	0,31	0,31	0,04	0,09	_	0,12	1,57
		Mg	2,09	0,35	1,75	1,75	0,53	0.65	2,00	1,16	
	Тетраздри-	Si	3,09	3,14	2,75	2,85	3,54	2,94	2,99	3,54	3,02
	ческий	Al	0,91	0.86	1,25	1,15	0.46	1,06	1,01	0,46	0,98
Катионы	Октаэдри-	Al, Fe ³⁺	_	_	_	_			_	_	0,08
2:1 слоя	ческий	Fe ²⁺	1,03	_	0,07	0,07	0,02	0,20	0,09	0,84	2,57
		Mg	4,97	6,00	5,93	5,93	5,98	5,90	5,91	5,16	3,25
		Mn	<u> </u>								0.10
	Тетраздри-	Si	3,35	3,14	2,76	2,48	3,56	2,95	2,96	3,26	3,01
	ческий	Al	0.65	0.86	1.24	1.52	0.44	1.05	1.04	0.74	0.99
Катионы	иежслоев	Na.	0,41	_	0,03	0,03	0,08	0,25	0,04	0,08	0,16
		K	1-	_	0,07	0,07	_	_	0,04		0,03
		Ca.	_	_	0,36	0,71	_	0,13	0,06	0,33	_
		Mg	0,12	0,43	0,21	_	0,18	0.27	0,42	_	0,40

как корренситам, так же как и многим другим слоистым силикатам, свойственно явление конвергенции кристаллохимических характеристик, о чем свидетельствуют очень близкие кристаллохимические формулы, полученные для корренситов совершенно разного генезиса. Примером в данном случае служат практически идентичные по составу корренситы эвапоритов и образующихся по ультрабазитам аргиллитизитов (см. табл. 29). Специфика этих двух генетически разных корренситов проявляется в том, что в собственно осадочных породах они встречаются в постоянном парагенезе с Fe-иллитами, тогда как в аргиллитизитах ультрабазитов слюды отсутствуют.

Несомненно, выявление парагенетических спутников корренситов будет содержать важную информацию об их генезисе. Такую индикаторную значимость, помимо слюдистых минералов, несут цеолиты. Парагенез корренситов с ломонтитом обычен не только в мощных сериях вулканогенно-кластогенных пород, но и в базальтоидах континентов. Массовое распространение ломонтита определяется как легкостью высвобождения Са при изменениях основных плагиоклазов и вулканических стекол [Нап,1973], так и составом погребенных метеорных вод, в которых на континентах Са является обычно наиболее активным катионом.

В сериях кислых пород риолит-дацитового состава корренсит может появляться и вместе с анальцимом, что диктуется, очевидно, большой концентрацией и активностью Na [Граувакки, 1972].

В аридных обстановках с повышенной минерализацией как седиментационных, так и захороненных вод наиболее постоянным "парным" минералом корренситов в кластогенных толщах является анальцим, образующийся за счет кислого и основного вулканогенно-кластического материала [Граувакки, 1972; Соколова, 1982].

16	17	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
0,43	1,02	1,17	1,53	1,09	0,11	0,09	1,98	0,87	1,08	1,11	0,63
1,50	1,08	_	_	0,86	1,60	2,10	0,24	_	0,24	_	0,22
0,68	0.36	1.83	1.04	0.47	0.84	0.25		2.13	1.41	1,57	2,15
2,87	3,01	2,83	3,33	3,20	3,22	2,86	2,32	3,09	3,16	3,54	3,16
1,13	0.99	1.17	0,67	0,80	0,78	1,14	0,68	0.91	0,84	0.46	0,84
_		-	0,17	_	_	_	0,04	_	_	_	_
2,25	1,65	2,25	1,93	1,35	0,39	1,01	1,26	0,64	0,44	1,01	0,29
3,70	4,28	3,75	3,87	4,62	5,61	4,94	4,70	3,56	5,54	4,99	5,71
0.05	0.07		0.03	0.03		0.05	_ =	=_	0.02		
2,87	3,02	3,50	3,32	3,19	3,21	2,72	3,32	3,53	3,16	3,56	2,54
1,13	0,98	0,50	0.68	0.81	0,79	1,28	0.68	0.47	0,84	0,44	1.46
0,46	0,47	0,01	0,19	0,15	0,16	0,47	_	_	0,26	0,24	_
0,24	0,31	0,03	0,01	0,10	0,05	0,27	0,02	0,03	0,02	_	_
_	_	0,20	0,17	0,22	0,24	0,27	0,03	0,07	0,25	_	_
0,21	0,10	0,03	0,07	0,06	0,05	_	0,30	0,15	0,03	0,10	0,73

При подводных преобразованиях базальтов ломонтит практически не встречаются. В этих условиях в районах повышенных значений теплового потока (Марианский желоб, Калифорнийский залив) "парными" минералами корренситов являются анальцим или даже альбит [Шутов, 1982; Grechin et al.,1981].

Таким образом, корренситоподобные минералы образуются в близком интервале температур с ломонтитом, а в ряде случаев — с анальцимом. Присутствие ломонтита или анальцима диктуется в первую очередь типом интерстиционных растворов, в которых наибольшую активность проявляют в одних случаях Са, в других — Na. Активность того или другого катиона зависит от ряда факторов и в первую очередь от состава первичного "строительного" материала и от фациально-климатических особенностей, определяющих состав водных растворов бассейна осадконакопления и породообразования. Особенно обращают на себя внимание следующие сочетания геологических условий:

1. В наземных обстановках гумидного литогенеза корренситоподные минералы в парагенезе с ломонтитом чаще всего тяготеют к мощным толщам эпигенетически преобразованных песчано-глинистых пород с среднеаркозовым или вулканогенно-граувакковым составом обломочного материала, к вулканокластогенным и вулканическим породам.

Массовое распространение ломонтита определяется как легкостью высвобождения Са при изменениях плагиоклазов и основной массы вулканических пород, так и составом погребенных пресных метеорных вод, в которых Са является наиболее активным катионом.

2. В аридных обстановках с повышенной минерализацией как седиментационных, так и захороненных вод "парным" минералом корренситов является анальцим, образующийся за счет кислого и основного вулканокластогенного материала.

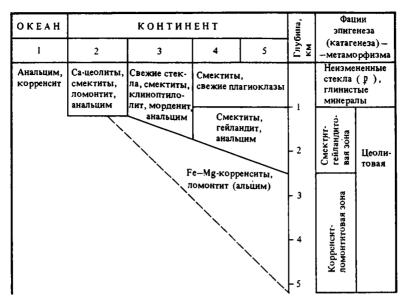


Рис. 49. Положение Fe—Mg-корренситов в цеолитовой фации регионального эпигенеза—метаморфизма в разных геологических обстановках

1 — океаническая кора (базальты Марианского желоба и Калифорнийского залива; высокие значения геотермического градиента G); 2 — гидротермальные поля современных вулканических областей (Камчатка, G>100 °C/км); 3 — кора переходного типа; вулканогенно-осадочные комплексы островных дуг (Япония, Камчатка, G=40+50 °C/км); 4, 5 — кора континентального типа; мощные терригенные и вулканогенно-терригенные комплексы MZ—PZ: 4 — Новая Зеландия, Австралия, 5 — Западное Приверхоянье, G<30 °C/км

- 3. При подводных преобразованиях базальтов ломонтит пока не был встречен. В этих условиях в районах повышенных значений теплового потока (Марианский желоб, Калифорнийский залив) "парными" минералами корренситов являются анальцим или даже альбит.
- 4. Наконец, еще одним типом, определяющим "парность" образования и существования анальцима и корренсита, является исходный тип вулканогенных пород. В ходе эпигенетических преобразований анальцим вместе с группой корренситоподобных минералов явно предпочитает кислые риолит-дацитовые породы средним и основным, по которым более широко развивается ломонтит.

Интересно отметить, что классическая зональность ассоциаций погружения смектит + стекло → смектит + гейландит (клиноптилолит ли морденит) → корренситоподобные минералы + ломонтит → хлорит + пренит-пумпеллиит + альбит и далее эпидот осуществляется не только в кластогенных песчаных или вулканогенно-кластогенных породах, но и непосредственно в мощных сериях базальтоидов. Такую последовательную смену ассоциаций проследил М. Шимазу [Shimazu, 1971] в везикулах и трещинах третичных базальтоидов.

Мы не рассматриваем процессы выветривания, при которых биотиты и хлориты часто преобразуются в смешанослойные биотит-вермикулит и хлорит-вермикулит. Эти образования хорошо известны как продукты выветривания и почвообразования, но требуют специального рассмотрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В материалах книги изложены геокристаллохимические классификации, история формирования, существования и преобразования глинистых минералов двух главных породообразующих или "становых" семейств тонкодисперсных диоктаэдрических и триоктаэдрических слоистых силикатов: смектитов и смешанослойных минералов. Рассмотрены различные петрохимические группы в пределах каждого семейства, отличающиеся вариациями химического состава. Описываются геологические условия, в которых формируются различные типы минералов перечисленных геокристаллохимических семейств и разновидностей. Приведенный материал, конечно, не исчерпывает всю геологическую информацию, которая может быть получена при анализе тонкодисперсных слоистых силикатов — этих важнейших породообразующих минералов земной коры. Тем не менее даже описанные семейства наглядно иллюстрируют те огромные индикаторные возможности, которые содержит геокристаллохимия этих минералов при изучении разнообразных геологических процессов, протекающих в экзосфере Земли. К ним относятся: выветривание, широкий диапазон физико-химических условий в разных ландшафтных обстановках континентальных блоков и областей переходных от континентов к океанам, разнообразие и специфика обстановок океанического дна и, наконец, постседиментационные преобразования кластогенных, вулканогенных и магматических пород. Последней проблеме будет специально посвящена вторая книга авторов. Она включает дисперсные слоистые силикаты с "закрепленными" межслоевыми промежутками — слюды и хлориты. Эти минералы являются важнейшими индикаторами стадии преобразования пород в длительной истории их эволюции от диагенеза до метаморфизма.

Широкий охват проблем стал возможным благодаря разработанному авторами комплексному методологическому подходу, с позиций которого глинистые минералы рассматриваются не только в определенных регионах, но и в глобальном масштабе. Объектами исследования на континентальных блоках в обстановках платформ и прогибов служат осадочные образования от терригенных формаций разного состава, формировавшихся в контрастных условиях аридного и гумидного климатов, до карбонатно-биогенных, хемогенных пород и звапоритов высоких стадий осолонения.

В пределах глубоко погруженных терригенных пород и особенно складчатых поясов изучались изменения глинистых минералов на фоне анализа петрохимических характеристик вмещающих пород. При этом особое внимание концентрировалось на сиалическом и фемическом типах кластогенных пород (метапелиты, метабазиты).

При изучении океанов было показано своеобразие глинистых минералов, свойственных осадочному слою пелагиали океанов, рифтовых областей и современных подводных вулканических гор. Новым объектом были продукты преобразования базальтов океанического субстрата, представленные слоистыми силикатами. Впервые было установлено, что основной питающей провинцией 14. Зак. 642

силикатного минералообразования осадочного слоя океанов служили магматические породы второго слоя океанической коры. Было показано, что при формировании осадочного слоя происходит глубокая переработка продуктов разрушения базальтоидов за счет взаимодействия с огромными массами морской воды. С этим связана кристаллохимическая специфика океанических осадочных минералов, сильно отличающая их от глинистых минералов на континентах.

В пределах материков мы встречаемся с огромным разнообразием глинистых минералов, связанным с разнообразием питающих провинций и с большим диапазоном физико-химических условий поверхностной зоны континентов, обусловливающих накопление осадочных комплексов от угленосных формаций до эвапоритовых, вплоть до калий-магниевых и магниево-хлоридных солей.

В океане силикатное минералообразование гораздо более единообразно, что естественно определяется единообразием главной питающей провинции и постоянством состава океанической воды. Различия в фазовом составе силикатных образований осадочного слоя определяются главным образом различиями теплового потока и флюидным режимом рифтовых зон, особенно связанных с процессами рудообразования.

Задача по реконструкции глобальной картины глинообразования в разных структурных геологических областях Земли могла быть обеспечена при последовательном использовании главных методологических "уровней", свойственных геокристаллохимии и геоминералогии. Они заключаются в следующем: обязательное применение стадиально-минералогического анализа и установление парагенетических сочетаний глинистых минералов с петрографическим и петрохимическим "фоном" пород исследуемых объектов; прецезионное кристаллохимическое изучение индикаторных минералов с использованием комплекса методов физики твердого тела на фундаменте названных выше иерархических "ступеней".

В результате проведенных исследований авторы смогли выделить следующие типы глинообразования, связанные с ведущими типами пород, приуроченных к определенным структурным областям земной коры.

1. Сиалический тип глинообразования, в котором преобладающим катионом наряду с Si является Al. Естественно, что он абсолютно доминирует в породах сиалической коры континентальных блоков. Этот тип является по массовому распространению монтмориллонитов, смешанослойных Al-иллит-монтмориллонитов и Al-слюд. К этому типу глинообразования в определенных "экологических нишах" могут быть "примешаны" фемический и мафический типы глинообразования. Первый связан главным образом с глауконитообразованием, периодически появляющимся в определенные периоды времени в определенных регионах осадочной оболочки Земли. Мафический тип глинообразования с преобладающей ролью Мg имеет распространение еще реже, чем фемический, и, как правило, связан со специфическими высоко минерализованными системами как эвапоритовых отложений, так и продуктов преобразования базитов складчатых поясов. 2. Фемический тип глинообразования доминирует в осадочном слое океанов и наиболее ярко проявляется в рифтовых зонах: ферриалический — можно рассматривать как фоновую специфику глинистого вещества первого слоя. 3. Мафический тип глинообразования свойственен преобразованию базальтового субстрата океанов, что позволило авторам выделить сапонит-селадонитовую фацию верхней части базальтового слоя.

Важной особенностью аутигенного минералообразования в океанах оказалось накопление К и других литофильных компонентов. Это явление было отмечено в первых же работах по изучению океанических осадков [Коссовская и др., 1975; Дриц, Коссовская, 1980] и затем было установлено в широких масштабах как в осадочном слое, так и в измененных базальтах. Это явление получило название континентализации океанической коры [Коссовская, Шутов, 1976, 1984].

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- Бишофф Дж. Осадки геотермальных рассолов Красного моря (минералогия, химизм, генезис) // Современное гидротермальное рудоотложение. М.: Мир. 1974. С.157—193.
- Букин А.С., Дайняк Л.Г., Дриц В.А. Интерпретация ЯГР-спектров Fe³⁺- содержащих слоистых силикатов на основе структурного моделирования // Катионное упорядочение в структурах минералов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 23—41.
- Бутузова Г.Ю., Дриц В.А. Лисицина Н.А. и др. Динамика формирования глинистых минералов в рудоносных осадках впадины Атлантис-II (Красное море) // Литология и полез. ископаемые. 1979. № 1. С. 30—42.
- Бутузова Г.Ю., Дриц В.А., Лисицина Н.А., Ципурский С.И. Новые данные об аутигенных силикатах в металлоносных осадках впадины Атлантис II (Красное море) // Там же. 1983. № 5. С. 82—88.
- Бутузова Г.Ю., Лисицина Н.А., Градусов Б.П. Аутигенный монтмориллонит в донных осадках ст. 655 к югу от Калифорнийского залива // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231: № 2. С. 460—463.
- Варенцев И.М., Сахаров Б.А., Дриц В.А. Гидротермальные отложения Галапагосского рифта: аспекты минералогии и геохимии // Проблемы литологии Мирового океана. М.: Наука, 1985. С. 173—202.
- Вассоевич Н.Б., Бурлин Ю.К., Конюхов А.И., Карнюшина Е.Е. Роль глин в нефтеобразовании // Сов. геология. 1975. № 3. С. 15—29.
- Гентнер А. Р., Кристманнсдохтер Х., Селезнева М.А. Вторичные минералы базальтоидов, измененных гидротермальным рассолом на полуострове Рейкьянес (Исландия) // Литология и полез. ископаемые. 1987. № 2. С. 25—41.
- Гипергенные окислы железа / Под ред. Н.В. Петровской. М.: Наука, 1975. 206 с.
- Граувакки / Под ред. В.Д. Шутова. М.: Наука, 1972. 342 с. (Тр. ГИН. АН СССР; Вып. 238).
- *Грим Р.Е.* Минералогия глин. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 454 с.
- Даяняк Л.Г., Дриц В.А., Кудрявцев Д.И. и др. Кристаллохимическая специфика триоктаэдрических Fe³⁺-содержащих смектитов —

- продуктов вторичного изменения океанических и континентальных смектитов // Докл. АН СССР, 1981а. Т. 259. № 6. С. 1458—1462.
- Дайняк Л.Г., Кудрявцев Д.И., Дриц В.А. и др. Новая разновидность триоктаэдрических смектитов из эффузивных базальтов Тунгусской синеклизы // Литология и полез. ископаемые. 1986б. № 6. С. 123—129.
- Дайняк Л.Г., Букин А.С., Дриц В.А. Интерпретация мёссбауэровских спектров диоктаэдрических Fe³⁺-содержащих слоистых силикатов. II. Нонтронит // Кристаллография. 1984а. Т. 29, вып. 2. С. 304—311.
- Дайняк Л.Г., Букин А.С., Дриц В.А. Интерпретация мёссбауэровских спектров диоктаэдрических Fc³⁺-содержащих слоистых силикатов. Ш. Селадонит // Там же. 1984б. Т. 29, вып. 2. С. 312—321.
- Дриц В.А. О некоторых структурных особенностях слоистых минералов // Физические методы исследования минералов осадочных пород. М.: Наука, 1966. С. 150—162.
- Дриц В.А. Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд // Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. С. 96—110.
- Дриц В.А. Структурные и кристаллохимические особенности слонстых силикатов // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975. С. 35—51.
- Дриц В.А., Дайняк Л.Г., Слонимская М.В. Методика расчета кристаллохимических формул железосодержащих слоистых силикатов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 12. С. 87—98.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. Сангарит новый минерал с упорядоченной смешанослойной структурой // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. № 4. С. 934—937.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. Геокристаллохимия породообразующих диоктаэдрических смектитов // Литология и полез. ископаемые. 1980. № 1. С. 84—114.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. Слонстые силикаты в земной коре. Сообщ. I // Там же. 1984. № 6. С. 3—23.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. Слоистые силикаты в земной коре. Сообщ. II // Там же. 1985. № 1. С. 3—17.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. Генетические типы диоктаэдрических слюд. Сообщ. I. Семейство

- железисто-магнезиальных слюд (глаукониты, селадониты) // Там же. 1986. № 5. С. 19—33.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. Смектиты индикаторы геологических обстановок континентов и океанов // Генезис осадков и фундаментальные проблемы литологии // Под ред. В.Н. Холодова. М.: Наука, 1989. С. 7—37.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А., Плансон А. и др. Распределение слов в смешанослойных кристаллах одинакового состава // Кристаллография. 1984. Т. 29, вып. 2. С. 350—355.
- Дьяконов Ю.С. О применении метода анализа Фурье к расшифровке рентгенограмм слоистых минералов со смешанослойной структурой // Там же. 1961. Т. 6, вып. 4. С. 624—625.
- Дьяконов Ю.С. К методике расчета кривых распределения слоев в прямом методе анализа смешанослойных структур // Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1977. С. 75—80.
- Дьяконов Ю.С. Смешанослойные минералы // Рентгенография основных типов породообразующих минералов // Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Наука, 1983. С. 177—244.
- Дьяконов Ю.С., Волостных Т.Г. Структурная характеристика смешанослойных иллит-монт-мориллонитов из околорудных ореалов аргиллитизированных пород // Кристаллохимия и структурная минералогия. Л.: Наука, 1979. С. 69—81.
- Дюшофур Ф. Основы почвоведения. М.: Прогресс, 1970. 591. с.
- Жеру М.И. Глинистые образования Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1978. 230 с.
- Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964. 282 с.
- ЗВЯГИН Б.Б., Врублевская Э.В., Жухлистов А.П. и др. Высоковольтная электронография в исследовании слоистых минералов. М.: Наука, 1979, 223 с.
- Каледа К.Г. Минеральные преобразования базальтоидов дна Атлантического океана: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1988. 20 с.
- Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М.: Недра, 1972. 172 с.
- Коржинский А.Ф. Стивенсит и нонтронит из скарновой зоны Балканского рудника на Урале // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1970. Ч. 99, вып. 5. С. 614—619.
- Коссовская А.Г. Литолого-минералогическая характеристика и условия образования глин продуктивной толщи Азербайджана // М.; Наука, 1954. 187 с. (Тр. ИГИ; Вып. 153).
- Коссовская А.Г. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилюйской впадины и Западного Верхоянья. М.: Наука, 1962. 204 с. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 63).
- Коссовская А.Г. Геокристаллохимия в решении проблем литологии // Кристаллохимия ми-

- нералов и геологические проблемы // Под ред. А.Г. Коссовской. М.: Наука, 1975. С. 7—18.
- Коссовская А.Г. Модель пелагического глинообразования // XVII Conf. Clay Miner. and Petrol. Karlovy Wary, 1976. P. 196—201.
- Коссовская А.Г. Проблемы геоминералогии // Литология в исследованиях Геологического института АН СССР / Под ред. П.П. Тимофеева. М.: Наука, 1980. С. 110—158.
- Коссовская А.Г. К проблеме вторичных преобразований океанических базальтов // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 4. С. 3—9.
- Коссовская А.Г. Современное состояние и проблемы изучения минеральных преобразований пород океанической коры // Минеральные преобразования пород океанической коры. М.: Наука, 1984. С. 3—19.
- Коссовская А.Г. Особенности образования ассоциаций силикатов на континентах и в пелагиали океанов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1987. Вып. 5. С. 541—550.
- Коссовская А.Г., Гущина Е.Б., Дриц и др. Минералогия и генезис мезозойно-кайнозойских отложений Атлантического океана (по материалам рейса 2 "Гломар Челенджер") // Литология и полез. ископаемые. 1975. № 6. С. 12—35.
- Коссовская А.Г., Дриц В.А. Кристаллохимия диоктаэдрических слюд, хлоритов и корренситов как индикаторов геологических обстановок // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975. С. 60—69.
- Коссовская А.Г., Дриц В.А. Геокристаллохимия сапонитов и связанных с ними слоистых силикатов в преобразованных океанических базальтах // Там же. 1988. № 5. С. 3—18.
- Коссовская А.Г., Дриц В.А., Александрова В.А. К истории триоктаэдрических слюд в осадочных породах // Там же. 1963. № 2. С. 178—196.
- Коссовская А.Г., Дриц В.А., Соколова Т.Н. О специфике формирования глинистых минералов в разных фациально-климатических обстановках // Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. С. 35—54. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 221).
- Коссовская А.Г., Петрова В.В., Каледа К.Г. и др. Парагенезы селадонит-глауконитовых минералов и кристобалита в преобразованных океанических базальтах (на примере скв. 407 DSDP) // Там же. 1984. № "4 С. 63—84.
- Коссовская А.Г., Петрова В.В., Шутов В.Д. Минеральные ассоциации палагонитизации океанических базальтов и проблемы экстракции рудных компонентов // Там же. 1982. № 4. С. 10—31.
- Коссовская А.Г., Симанович И.М., Шутов В.Д. Минеральные преобразования пород океанической коры и проблема ее начальной континентализации // Минеральные преобразования пород океанического субстрата / Подред. А.Г. Коссовской. М.: Наука, 1981. С. 5—16.
- Коссовская А.Г., Соколова Т.Н. Граувакки красноцветной формации Оренбургского Приуралья // Граувакки. М.: Наука, 1972. С. 232—284.
- Коссовская А.Г., Соколова Т.Н., Дриц В.А. и др.

- Парагенезы и история формирования глинистых минералов в бассейнах начальной стадии звапоритовой седиментации // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд: (К 75-летию акад. Н.М. Страхова). М.: Наука, 1975. С. 278—296.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Проблема эпигенеза // Эпигенез и его минеральные индикаторы М.: Наука, 1971. С. 9—34. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 221).
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Типы регионального эпигенеза и начального метаморфизма и их связь с тектонической обстановкой на континентах и в океанах // Геотектоника. 1976. № 2. С. 15—30.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. О начальной континентализации океанической коры // Докл. АН СССР, 1978. № 3. С. 727—729.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Основные черты аутигенного силикатного минералообразования в осадочном слое и измененных базальтах океанов // Геология дна океанов по данным глубоководного бурения. М.: Наука, 1984. С. 112—130.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д., Кац М.Я. Цеолиты клиноптилолитовой гейландитовой группы как индикаторы геологических обстановок континентов и океанов // Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 9—30.
- Котельников Д.Д., Солодкова Н.А. Аутигенные глинистые минералы в позднекембрийских отложениях Енисейского кряжа // Литология и полез. ископаемые. 1977. № 6. С. 68—84.
- Кристаллохимия минералов и геологические проблемы / Под ред. А.Г. Коссовской. М.: Наука, 1975. 292 с.
- Курносов В.Б. Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения: (По материалам глубоководного бурения). М.: Наука, 1986. 250 с.
- Лисицин А.П. Осадочное тело океана // Геология дна океанов по данным глубоководного бурения / Под ред. Н.А. Богданова. М.: Наука, 1984. С. 12—61.
- Лисицина Н.А., Дриц В.А., Соколова Г.В., и др. Новый комплекс вторичных минералов продуктов низкотемпературных преобразований вулканогенно-осадочных пород, залегающих на базальтах подводных гор Атлантического океана // Литология и полез. ископаемые. 1985. № 6. С. 20—39.
- Логвиненко Н.В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л.: Наука, 1968. 92 с.
- Маркевич П.В. Геосинклинальное терригенное осадконакопление на востоке Азии в фанерозое (на примере Сихотэ-Алиня и Камчатки). М.: Наука, 1985. 117 с.
- Месторождения нефти и газа: Докл. XXVII Междунар. геол. конгр. М.: Наука, 1984. Т. 13. 188 с.
- Метьюз Д.Х. Измененные базальты банки Суоллоу и Западных подводных гор в северо-восточной части Атлантического океана // Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана. М.: Мир, 1973. С. 103—125.
- Миасиро А., Судо Ф., Юинг М. Метаморфизм в пределах Срединно-Атлантического храбта //

- Петрология изверженных и метаморфических пород дна океанов. М.: Мир, 1973. 262 с.
- Милло Ж. Геология глин. Л.: Недра, 1968. 358 с. Минера приме преобразования
- Минеральные преобразования пород океанического субстрата. М.: Наука, 1981. 183 с.
- Минеральные преобразования океанической коры. М.: Наука, 1984. 167 с.
- Муравьев В.И. О глинообразовании в океанических осадках юго-западной части Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1974. № 4. С. 24—38.
- Муравьев В.И., Сахаров Б.А. Экспериментальное моделирование эпигенетической гидрослюдизации монтмориллонита // Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. С. 62—70.
- Набоко С.И. Современные фации гидротермально измененных пород. М.: Наука, 1966. 150 с.
- Набоко С.И., Берхин С.И. Состав и структура современных гидротермальных зеленых минералов месторождения Горячий Пляж (о-в Кунашир) // Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука. 1970. С. 71—78.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф. Гидротермальные минералы Горячего Пляжа (о-ва Кунашир) // Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970. С. 48—71.
- Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллохимических пород. М.: Мир, 1971. 251 с.
- Проблемы литологии Мирового океана / Под ред. П.П. Тимофеева. М.: Наука, 1982. 189 с.; 1983. 216 с.; 190 с.; 1985. 221 с.
- Пустовалов Л.В. Петрография осадочных пород. М.: ГОНТИ, 1940. Т. 1, 470 с.: Т. 2, 418 с.
- Ратеев М.А. Особенности глинообразования при гидротермальных изменениях вулканогенных пород в различных геосиклинальных зонах // Литология и полез. ископаемые. 1979. № 5. С. 46—78.
- Ратеев М.А., Градусов Б.П. Типы смешанослойных образований слюда монтмориллонитового ряда в метабентонитах силура—ордовика Прибалтики // Там же. 1971. № 2. С. 74—93.
- Ратеев М.А., Градусов Б.П., Ильинская М.И. Глинообразование при постмагматических изменениях андезитобазальтов силура Южного Урала // Там же. 1972. № 4. С. 93—109.
- Результаты глубоководного бурения в Атлантическом океане в 38 рейсе "Гломар Челенджер". Литология и петрография / Под ред. П.П. Тимофеева. М.: Наука, 1979. 194 с.
- Саркисян С.Г., Котельников Д.Д. Глинистые минералы и проблемы нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1980. 231 с.
- Сахаров Б.А., Наумов А.С., Дриц В.А. Интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных слоистыми структурами с фактором ближнего порядка $S \ge 1$, $G \ge 1$ // Докл. АН СССР. 1982a. T. 265, № 4. C. 871—874.
- Сахаров Б.А., Салынь А.Л., Дриц В.А. Возможности и ограничения методов интерпретации дифракционных картин смешанослойных

- минералов // Методы дифракционных исследований кристаллических материалов. Новосибирск: Наука, 1989. С. 41—48.
- Сендеров 3.3., Петрова В.В. Современное состояние проблемы природных цеолитов. Изд-во ВИНИТИ, серия "Неметаллические полезные ископаемые". М., 1990. Т. 8. С. 140.
- Симанович И.М. Калиевый полевой шпат в океанических базальтах // Литология и полез. ископаемые. 1979. № 1. С. 95—104.
- Симанович И.М., Дриц В.А., Дайняк Л.Г. Смектиты и изотропные фазы в базальтах Северного Тимана // Там же. 1986. № 1. С. 86—103.
- Симанович И.М., Кудрявцев Д.И., Сколотнев С.Г. Постэруптивные процессы в базальтах. М., 1988. 156 с. Деп. в ВИНИТИ. № 3310—В.
- Симанович И.М., Степанов С.С. Минеральные преобразования базальтов скв. 304 (рейс 22 "Гломар Челенджер") // Минеральные преобразования пород океанической коры. М.: Наука, 1984. С. 41—48.
- Сколотнев С.Г., Карпова Г.В., Покровская Е.В. Вторичные минералы склоновых отложений подводных Магеллановых гор (Тихий океан) // Литология и полез. ископаемые. 1988. № 3. С. 29—44.
- Смоляр Б.Б., Дриц В.А. Зависимость параметра S элементарной ячейки диоктаздрических слюд от химического состава // Минерал. журн. 1988. № 6. С. 10—16.
- Соколова Т.Н. Аутигенное силикатное минералообразование разных стадий осолонения. М.: Наука, 1982, 163 с. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 361).
- Соколова Т.Н., Дриц В.А., Соколова А.Л. и др. Структурно-минералогическая характеристика и условия формирования лейкофиллита из соленосных отложений Индера // Литология и полез. ископаемые. 1976. № 6. С. 80—95.
- Соколова Т.Н., Сахаров Б.А., Дриц В.А. и др. Смешанослойные минералы лейкофиллитмонтмориллонит из гипсовой шляпы купола Индер // Там же. 1978. № 6. С. 87—101.
- Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 535 с.
- Тимофеев П.П. Проблемы литологии // Вестн. АН СССР, 1984. № 9. С. 69—77.
- Тимофеев П.П. Проблемы литологии // Литология и полез. ископаемые. 1987. № 3. С. 3—12.
- Томашенко А.Н., Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В. Эпигенетическая зональность в координационном положении АI в диоктаздрических минералах // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975. С. 161—164.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных P-T параметрах. Л.: Недра, 1983. 151 с.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Томашенко А.Н. Синтез бейделлита и сопутствующих фаз по гелям в системе Al_2O_3 SiO_2 H_2O // Кристаллография и кристаллохимия. Л.: Издво ЛГУ, 1973. Вып. 2.
- Хамхадзе Н.И., Дриц В.А., Дайняк Л.Г. и др. Новая разновидность смешанослойного хлорит-

- монтмориллонита из меловой вулканогенной толщи Аджаро-Триалетской зоны Грузии // Литол. и полез. ископаемые. 1981. № 1. С. 130—135.
- Хворова И.В., Воронин Б.И. О преобразовании гиакластитов (на примере рифтовой зоны Таджура) // Литология и полез. ископаемые. 1977. № 5. С. 113—130.
- Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах. М.: Наука, 1983. 147 с.
- **Ципурский С.И., Голубовская Е.В.** Смектиты табачных руд Керченского месторождения // Литология и полез. ископаемые. 1989.
- Ципурский С.И., Дриц В.А. Особенности распределения октаэдрических катионов в 2:1 слоях диоктаэдрических смектитов (по данным электронографии) // Минерал. журн. 1984. Т. 6, № 1. С. 3—15.
- **Ципурский С.И., Дриц В.А.** Уточнение кристаллической структуры селадонита // Там же. 1986. Т. 8. № 3. С. 32—40.
- Ципурский С.И., Дриц В.А., Чекин С.С. Выявление структурной упорядоченности ононтронитов электронографическим методом косых текстур // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 10. С. 105—113.
- Цымбальникова А., Дриц В.А., Дмитрик А.Л. Электронно-микроскопическое изучение формы кристаллов глаухонита // Литол. и полез. ископаемые. 1973. № 1. С. 121—127.
- Чудаев О.В. Распределение глинистых минералов в флишоидных отложениях Восточной Камчатки // Литол. и полез. ископаемые. 1978. № 1. С. 105—122.
- Шутов В.Д. Зоны эпигенеза в терригенных отложениях платформенного чехла // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1962. № 3. С. 30—44.
- *Шутов В.Д.* Минеральные парагенезы граувакк. М.: Наука, 1975. 110 с.
- Шутов В.Д. Эпигенез океанических базальтов // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 4. С. 32--42.
- Шутов В.Д., Дриц В.А., Сахаров Б.А. Динамика преобразования монтмориллонита в гидрослюду при региональном эпигенезе // Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. С. 54—62.
- Adamson A.C. Chemistry of alteration minerals from DSDP sites 501, 504, 505 // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.S.): US Gov. print. off. 1983. Vol. 69. P. 551—572.
- Ahn J.H., Peacor D.R. Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition // Clays and Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 165—179.
- Ahn J.H., Peacor D.R. Transmission electron microscopic study of the diagenesis of kaolinite in Gulf Coast argillaceous sediments // Pros. Intern. Clay Conf., Denver, 1985 / Ed. L. G. Schultz, H. van Olphen, F.A. Mampton. Bloonington (Ind.): Clay Miner. Soc., 1987. P. 151—157.
- Alberti A., Brigatti M.F. Crystal chemictry differences in Al rich smectites as shown by multivariate analysis of variance and discriminant analysis // Clays and Clay Miner. 1985. Vol. 33. P. 546—558.

- Altaner S.P., Bethke C.M. Interlayer order in illite/smectite // Amer. Miner. Vol. 73. P. 766—774.
- Altaner S.P., Weiss C.A. (Jr.), Kirkpatrick R.J. Evaluation of structural models of mixed-layer illite / smectite: 29Si NMR evidence // Nature. 1987. N8. P. 1118—1124.
- Andrews A.J., Barnett R.L., Mac—Clement B.A. et. al. Zeolite facies metamorphism, geochmistry and some aspects of trace element redistribution in altered basalts. DSDP 37 / Initial Reports of DSDP. Wash., 1947. P. 795—810.
- Aoki S., Kohyama N., Sudo T. An iron-rich montmorillonite in a sediment core from the northeastern Pacific // Deep-Sea Res. 1974. Vol. 21. P. 865—875.
- Aronson J.L., Hower J. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: Radiogenic argon evidence // Bull. Geol. Soc. Amer. 1976. Vol. 87, P. 738—744.
- Badaut D., Besson G., Decarreau A. et al. Occurrence of a ferous trioctahedral smectite in recent sediments of Atlantis II Deep, Red Sea // Clay Miner. 1985. Vol. 20. P. 1—19.
- Banks H. (Jr). Iron-rich saponites: additional data on sample dredged from the Mid-Atlantic Rige 220 N latitude // Smitsonian Contrib. Earth Sci. 1972. N8. P. 39—42.
- Bass M.N. Secondary minerals in oceanic basalts with special reference to Leg 34 DSDP // Initial Reportes of the DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1976. Vol. 34. P. 393—432.
- Beaufort D., Menier A. A petrographic study of phyllitic alteration superimposed on potassic alteration: the Sibert porphyry deposit (Rhone, France) // Econ. Geol. 1983. Vol. 78. P. 1514—1527.
- Bell T.E. Microstructure in mixed-layer illite / smectite and its relationship to the reaction of smectite to illite // Clays and Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 146—154.
- Ben-Brahim J., Besson G., Tchoubar C. Etide de profils des bandes de diffraction X d'une beidellite-Na hydratee a deux couches d'eau. Determination du mode d'empliment des feuillets et des sites occupes par d'eau // J. Appl. Crystallogr. 1984. Vol. 17. P. 179—188.
- Ben-Brahim J., Besson G., Tchoubar C. Layer succession and water molecules arrangement in a homogeneous two-water layer Na-smectite // Proc. V Europ. Clay Groups (V Euroclay Meet.), Prague, 1983 / Ed. J. Konta. Prague: Univ. Katlova, 1985. P. 65—76.
- Besson J. Structure des smectites dioctahedrique: Thes. D. sci. phys. Orleans, 1980. 135p.
- Bethke C.M., Altaner S.P. Layer-by-layer mechanism of smectite illitisation and application to a new rate law // Clays and Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 136—145.
- Bethke C.M., Vergo N., Altaner S.P. Pathways of smectite illitisation // Ibid. 1986. Vol. 34, N2. P. 125—135.
- Biermans V., Baert L. Selective exstraction of the amorphous Al, Fe and Si oxides using an alkaline Tiron solution // Clay Miner. 1977. Vol. 12. P. 127—135.
- Bischoff J.L. Ferrous nontronite from the Red Sea Geothermal System // Clays and Clay Miner. 1972. Vol. 20. P. 217—223.

- Boles J.R., Francks S.G. Clae diagenesis in Wilcox sandstones of South-West Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation // J. Sediment. Petrol. 1979. Vol. 49. P.55—70.
- Brigatti M.F. Relationship between composition and structure in Fe-rich smectites // Clay Miner. 1983. Vol. 18. P. 177—186.
- Brigatti M.F., Poppi L. A matematical model to distinguish the members of the dioctahedral smectite series // Clay Miner. 1981. Vol. 16. P. 81—89.
- Brindley G.W. Order-disorder in clay mineral structures //
 Crystal structures of clay minerals and their X-ray
 identification / Ed. G.M. Brindley, G. Brown. L.:
 Miner. Soc., 1980. P. 125-195.
- Bruce C.H. Smectite dehydration its relation to structural development and hydrocarbon accumulation in Northern Gulf of Mexico basin // Bull. Amer. Asso. Petrol. Geol. 1984. Vol. 68. P. 673—683.
- Brusewitz A.M. Preliminary report on pottassium bentonites in Sweden. A study of illite-smectite minerals //Smectite alteration / Comp. D.M. Andersson. 1984. P. 105—121. (Swed. Nucl. Fuel and Waste Manag. Co. Techn. Rep.; Vol. 84—11).
- Brusewitz A.M. Chemical and phusical properties of paleosoic potassium bentonites from Kinnekulle, Sweden // Clays and Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 442—454.
- Bunch T.E., Center A.R. Mineralogy and composition of selected basalts from DSDP, Led 34 // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1976. Vol. 34. P. 270—275.
- Burst J.F. Postdiagenetic clay mineral environmental relationships in the Gulf Coast Eocene // Clays and Clay Miner.: Proc. VI Nat. Clays and Clay Miner. Conf. / Ed. A. Swineford. Pergamon press, 1959. P. 327—241.
- Burst J.F. Diagenesis of gulf coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration // Bull. Amer. Assoc. Peteol. Geol. 1969. Vol. 53. P. 73—93.
- Bystrom A.M. "Mixed-layer" minerals from Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden // Nature. 1954. Vol. 173. P. 783.
- Bystrom A.M. Mineralogy of the Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden // Sver. geol. unders. C. 1956. N 540. P. 1—12.
- Cann J.R., Winter C.K., Pritchard R.G. A hydrothermal deposit from the floor of the Gulf of Aden // Miner. Mag. 1977. Vol. 41. P. 193—199.
- Clamley H. Long-term trends in clay deposition in the ocean // Oceanol. acta. 1981. NSP. P. 105—110.
- Chamley H., Couloy H., Debraban P., Holdzapffel T. Cratecous interaction between volkanism and sedimentation in the east Marian basin, from mineralogical, micromorphological and geochemical investigation (Site 585 DSDP) // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1985. Vol. 45. P. 413—429.
- Chang H.K., Mackenzie F.T., Schoonmaker J. Comparison between dioctahedral and trioctahedral smectite diagenesis. Brazilian offshore basins // Clays and Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 407—423.
- Cicel B. On the problem of bond strength of OH group in layer silicates // Geol. pr. 1963. Zpr. 27. S. 249—272.

- Clays and clay minerals of Japan / Ed. T. Sudo, S. Shimoda. Amsterdam: Elsevier, 1981. 266 p. (Develop. Sediment.).
- Cole T.G., Shaw H.F. The nature and origin of authigenic smectites in some recent marine sediments // Clay Miner. 1983. Vol 18. P. 239—252.
- Coombs D.S. Low grade mineral facies in New Zealand //
 Rep. XXI Intern. Geol. Congr. 1960. Pt 13.
 P. 339-351.
- Corliss J.B., Lyle M., Dymond J. The chemistry of hydrothermal mounds near the Galopagos rift // Earhr and Planet. Sci. Lett. 1978. Vol. 40. P. 12—24.
- Crovisier J.L., Thomassin J.H., Juleau T. et al. Expetimental sea water-basaltic glass interaction at 50°C: Study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry // Geochim. et cosmochim. acta. 1983. Vol. 47. P. 377—387.
- Crystal structures of minerals and their X-ray identification / Ed. G.W. Brindley, G. Brown.: Miner. Soc., 1980, 680 p.
- Ctaque D.A. Petrology of basaltic and gabbroid rocks dredged from the Danger Insland Trough Manihiki Plateau // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1976. Vol. 33. P. 891—907.
- Deer W.A., Hower R.A., Zussman J. Rock-forming minerals. Sheet silicates. L.:.Longmans, 1962. 270 p.
- Drits V.A. Electron diffraction and High Resolution Electron Microscopy // Heldenberg: Springer Verlag, 1987a. 287 p.
- Drits V.A. Mixed-layer minerals: Diffraction methods and structural features // Proc. Intern. Clay. Conf., Denver, 1985 / Ed. L.G. Schultz, H. van Olphen, F.A. Mampton. Bloomington (Ind.): Clay Miner. Soc., 1987b. P. 33—45.
- Dunoyer de Segonzac D.G. Les mineraux argileux dans la diagenese-passage au metamorphisme // Mem. Serv. Carte Geol. Als Lorr. 1969. Vol. 29. P. 1—320.
- Dymond J., Eklund W.A. Microprobe study of metalliferous sediment components: M.S. thes. Convallis (Or.), 1974. 77 p.
- Dyni DJ. Trioctahedral smectites in the Green River Formation, Dushens County, Utal // Geol. Surv. Profess. Pap. 1976. 14 p.
- Eberl D. Clay minerals formation and transformation in rocks and soils // Philos. Trans. Roy. Soc. London. A. 1984. Vol. 311. P. 241—257.
- Eberl D., Hower J. Kinetics of illite formation // Bull. Geol. Soc. Amer. 1976. Vol. 87. P. 1326—1330.
- Eberl D., Hower J. The Hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed layer clay // Clays and Clay Miner. 1977. Vol. 25. P. 215-227.
- Eberl D., Jones B.F., Khoury H.N. Mixed-layer kerolite/stevensite from the Amargosa Desert, Nevada // Ibid. 1982. Vol. 30. P. 321-326.
- Eberl D., Srodon J., Lee M. et al. Sericite from the Silverton caldera, Colorado: Correlation among structure, composition, origin, and particle thickness // Amer. Miner. 1987. Vol. 72. P. 914-934.
- Eberl D., Srodon J., Northrop H. R. Potassium fixation in smectite by wetting and drying // Geochemical processes at mineral surface / Ed. J.A. Davis. Amer. Chem. Soc., 1986. P. 296-326. (Symp. Ser.; Vol. 323).

- Eggleton R.A. Nontronite topotaxial after hedenbergite // Amer. Miner. 1975. Vol. 60. P. 255-264.
- Eggleton R.A. Nontronite chemistry and X-ray diffraction // Clay Miner. 1977. Vol. 12. P. 181-
- Eggleton R.A., Buseck P.R. High resolution electron microscopy of feldspar weathering // Ibid. 1980. Vol. 28. P. 173-178.
- Eggleton R.A., Foudoulis C., Varkevisser D. Weathering of basalt: changes in rock chemistry and mineralogy // Ibid. 1987. Vol. 35. P. 161-169.
- Elliott W.C., Aronson J.L. Alleghanian episod of Kbentonite illitization in the southern Appalachian Basin // Geology. 1987. Vol. 15. P. 735-739.
- Frey M., Kisch HJ., Lion J.G. et al. Low temperature metamorphism, Blacky and Son Limited Glasgo, London, New York. 1987. P. 351.
- Glaeser R., Mering J. Isotermes d'hydration des montmorillonites bi-ionic (Na, Ca) // Clay Miner. 1954. Vol. 2. P. 188-193.
- Goodman B.A., Russell J.D., Fraser H.R. et al. A Mossbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite // Clays and Clay Miner. 1976. Vol. 24. P. 53-59.
- Goullart P.E. Different smectite types in sediments of the Red Sea // Geol. J. D. 1976. N 7. P. 135-149.
- Grechin V.J., Eroschev-Shak V.A., Zolotarev B.P. Petrochemistry of abyssal oceanic basalts and dolerites and their secondary alteration, Leg 60 // Initial Reports of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1981. Vol. 63. P. 711-732.
- Green-Kelly R. The identification of montmorillonoides in clays // J. Soil Sci. 1953. Vol. 4, N 2. P. 25-32.
- Grim R.E., Kulbitcki G. Montmorillonite: high temperature reactions and classification // Amer. Miner. 1961. Vol. 46. P. 1329-1369.
- Guven N., Peare P.W., Murre L.E. Fine structure in the selected area electron diffraction patterns of beidellite // Clay Miner. 1977. Vol. 12. P. 67-74.
- Harder H. Nontronite synthesis at low temperature // Chem. Geol. 1976. Vol. 16. P. 141-152.
- Hart R.A. A model for chemical exchange in the basaltsweater system of oceanic layer II, / Canad. J. Earth Sci. 1973. Vol. 10. P. 799-810.
- Hoffert M. Les argiles rouges des grand fonds dans le Pacifique Centre-Est. Authigenese, Transport, diagenese // Men. Univ. Louis Pasteur. Inst. geol. Sci. geol. Strasbourg, 1980. N 61. P. 231.
- Hoffert M., Karpoff A.M., Clauer N. et al. Neoformation et alteration dans trois facies volcanosedimentaires du Pacific Sud // Oceanol. acta. 1978. Vol. 1. P. 187-202.
- Hoffman J., Hower J. Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Application to the thrust faulted Disturbed Belt of Montana, USA // Soc. Econ. Paleontol. and Miner. Spec. Publ. 1979. Vol. 216. P. 55-79.
- Honnorez J., Bohlke J.K., Honnorez-Guerstein B.M. Petrological and geochemical study of the low temperature submarine alteration of basalts, Hole 396, Leg 46 // Initial Reports of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1978. Vol. 46. P. 299-318, 320-329.

- Honnorez J., Laverne C., Hubberton H.W. et al. Alteration processes in layer 2 basalts from DSDP, hole 504 B. Costa Rica rift // Ibid. Vol. 69. P. 509-546.
- Howard J.J. Influence of shale fabric on illite-smectite diagenesis in the oligocene Frio Formation, south Texas // Proc. Intern. Clay Conf., Denver, 1985 / Ed. L.G. Schultz, H. van Olphen, F.A. Mampton. Bloonington (Ind.): Clay Miner. Soc., 1987. P. 144-150.
- Hower J., Eslinger E.V., Hower M. et al. The mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. 1. Mineralogical and chemical evidence // Bull. Geol. Soc. Amer. 1976. Vol. 87. P. 725-737.
- Hower J., Mowatt T.C. The mineralogy of illites and mixed layer illite-montmorillonites // Amer. Miner. 1966. Vol. 51. P. 825-854.
- Humphris S., Thompson R.T., Mariner G.F. The minerralogy and geochemistry of basalt weathering, Holes 417A, 418A // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1980. Vol. 51/53. P. 1201-1242.
- Iijima A. Geology of natural zeolites and zeolites rocks // Pure. Appl. Chem. 1980. Vol. 52. P. 2115– 2130.
- Iijima A., Utada M. Present day zeolitic diagenesis of the neogene geosynclinal deposites in the Niigata oil field Japan // Adv. Chem. 1971. N 101. P. 342– 349.
- Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1975. Vol. 37.
- Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1980. Vol. 51/53.
- Inoue A. Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment // Proc. Intern. Clay Conf., Denver, 1985/Ed. L.G. Schultz, G.A. Mampton. Bloomington (Ind.), Clay. Miner. Soc. 1987. P. 87-91.
- Inoue A., Kohyama N., Kitagawa R. et al. Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite // Ibid. 1987. Vol. 35. P. 111– 120.
- Inoue A., Minato H., Utada M. Mineralogical properties and occurrence of illite/montmorillonite mixed-layer minerals formed from Miocene volcanic glass in Waga-Omono district // Clay Sci. 1978. Vol. 5. P. 123-136.
- Inoue A., Utada M. Further investigations of a conversion series of dioctahedral mica/smectites in the Shinzan hydrothermal alteration area, North-East Japan // Clays and Clay Miner. 1983.Vol. 31. P. 400-412.
- Isphording W.C. Primary nontronite from Venesuelan Guayana // Amer. Miner. 1975. Vol. 60. P. 840-848.
- Jaanusson V. The Viruan (Middle Ordovician) of Kinneculle and Northern Billingen. Vastergotland // Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala. 1964. Vol. 43.
- Jeaus C.V. Clays in the discovery and recovery of petroleum // Clay Miner. 1982. Vol. 17. P. 3-4.
- Jennings S., Thompson G.R. Saponite from Near Ballarat, California // Clays and Clay Miner. 1984. Vol. 32. P. 147-153.
- Jennings S., Thompson G.R. Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado River Delta,

- Southern California // J. Sediment. Petrol. 1986. Vol. 56. P. 89-98.
- Jones B.F., Weir A.H. Clay minerals of lake Aberton; alkaline saline lake // Clays and Clay Miner. 1983. Vol. 31. P. 161-172.
- Keller W.D., Reynolds R.C., Inoue A. Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy // Ibid. 1986. Vol. 34. P. 187-197.
- Kimbara K., Sudo T. Chloritic clay minerals in tuffaceous sandstones of the miocene Green Tuff Formation Yamata district, Ishicava Perfecture, Japan // J.Japan Assoc. Miner., Petrol. and Econ. Geol. 1973. Vol. 68, N 8. P. 246-258.
- Kisch HJ. Coal-rank and very low-stage metamorphic mineral facies in associated sedimentary rocks // Colloque international petrograph. de la matiere organique des sediments. P.: CNRS. 1975. P. 117– 121.
- Kizaki Y. Zeolites from Northern Kanto District // Abstr. US-Japan seminar "The origin and mineralogy of sedimentary zeolites". Tokyo: University, 1971. P. 64-67.
- Klimentidis R.E., Mackinnon I.D. High-resolution imaging of ordered mixed-layer clays // Clays and Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 155-164.
- Kodama H. The nature of the component layers of rectorite // Amer. Miner. 1966. Vol. 51. P. 1020-1023
- Kodama H., de Kimpe C.R., Dejou J. Ferrian saponits in a gabbro saprolite at Mont Megantic, Quebec // Clays and Clay Miner. 1988. Vol. 36. P. 102 – 110
- Kohyama N., Shimodo S., Sudo T. Iron-rich saponite (ferrous and ferric forms) // Clays and Clay Miner. 1973. Vol. 21. P. 229—237.
- Kohyama N., Sudo T. Hisingerite occurring as a weathering product of iron-rich saponite // Ibid. 1975. Vol. 23. P. 215--218.
- Kossowskaya A.G.Genetic types and paragenetic association of minerals of the corrensite groupe // Proc. Intern. Clay. Conf., Spain. Madrid, 1972. Vol. 1. P. 341—342.
- Kubler B. La corrensite indicateur possible de milieux de sedimentation et du degree de transformation d'un sediment // Bull. Cent. rech. PAU-SNPA. 1973. Vol. 7. P. 543—556.
- Lagaly M., Gonzalez F., Weis A. Problems in layercharge determination of montmorillonite // Clay. Miner. 1976. Vol. 11. P. 102—112.
- Lagaly M., Weiss A. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates // Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo, 1969 / Ed. L. Heller. Jerusalem: Israel Univ. press, 1970. Vol. 1. P. 61—80.
- Larsen E.S., Wharry E.T. Beidellite, a new mineral name // J. Wash. Acad. Sci. 1925. Vol. 15, N 16. P. 13— 18.
- Lawrence J.R., Drever J.J., Kastner M.Low temperature alteration of basalts predominentes at site 395 // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1979. Vol. 45. P. 609—613.
- Lippman F. Keuper clay from Zaisersweiher Hiedelberg // Beitr. Mineral. und Petrogr. 1954. Vol. 4, N 1/2. P. 130—134.
- Lippman F. Clay minerals from the Rot member of the

- Triassic near Gottingen // J. Sediment. Petrol. 1956. Vol. 26, N 2. P. 125—139.
- Lippman F., Savascin M. Mineralogische Utersuchungen an Losungstuckstanden eines Wurrtenbergischen Keupergipsvorkommens // Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt. 1969. Vol. 3, N 13. P. 165—190.
- Lucas J. La transformation des mineraux argileux dans la sedimentation: Etude sur les argiles du Trias // Memoire Serv. Carte Geol. Als. et Loraine. 1962. N 20. 202 p.
- MacKinnon I.D.R. The fundamental nature of illite/smectite mixed-layer clay particales: A comment on papers by P.H.Nadeau and cowerkers // Clays and Clay Miner. 1987. Vol. 35. P. 74—76.
- MacEwan D.M.C. Foutier transform methods I, a direct method of analyzing interstratified mixtures //Kollod-Ztschr. 1956. Vol. 149. P. 96—108.
- Mamy J., Caultier J.P. Les phenomenes de diffraction des rayonements X et electroniques par les reseaux atomiques. Application a l'etude de l'ordre cristallin dans les mineraux argileux. II. Evolution structural de la montmorillonite associee au phenomene de fixation irreversible du potassium // Ann. argon. 1976. Vol. 27. P. 1—16.
- McHardy W.J., Wilson M.J., Tait J.M. Electron microscope and X-ray diffraction studies of filamentous illitic clay from sandstome of the Magnus Field // Clays and Clay Miner. 1982. Vol. 17. P. 23—39.
- McMartry G., Yen H.-W. Hydrothermal clay mineral formation of East Pacific rise and Bauer basin sediments // Chem. Geol. 1981. Vol. 32, N 3/4. P. 189—205.
- Mehegan J.M., Robinson P.T., Delaney J.R. Secondary mineralisation and hydrothermal alteration in the Reydarfjordur Drill Cole Eas. Iceland // J. Geophys. Res. 1982. Vol. 87. P. 6511—6524.
- Melvel C. Mineralogy and chemistry of secondary phases in lew temperature altered basalts from DSDP Leg 51, 52, 53 // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1980. Vol. 51/53. P. 1299—1318.
- Mering J. Smectites // Soil components. Inorg. Compon. 1975. Vol. 2. P. 97—119.
- Mering J., Brindley G.W. X-ray diffraction band profiles of montmorillinite // Clays and Clay Miner. 1967. Vol. 15. P. 51—60.
- Mering J., Glaeser R. Cation exchangeables dans montmorillonite // C. r. Reun. Gre. fr. Argilles. 1953. Vol. 5.
- Mering J., Oberlin A. The smectites // Electron-optical investigation of clays / Ed. J.A.Gard. L.: Miner. Soc., 1971. P. 193—210.
- Miller A.R., Densmore Z., Degens E.T. et al. Hot brines and recent iron deposites in deeps of the Red Sea // Geochim. et cosmochim. acta. 1966. Vol. 30. P. 432—460.
- Monnier F. Thermal diagenesis in the Swiss molass basin: implication for oilgeneration // Canad. J. Earth Sci. 1982. Vol. 19. P. 328—342.
- Mottle M.J., Holland H.D., Corr R.F. Chemical exange during hydrothermal alteration of basalts by sea-water. Experimental results for Fe, Mn and sulfur species // Geochim. and cosmochim. acta. 1979. Vol. 43. P. 869—884.
- Muffler L.P.J., White D.E. Active metamorphism of Upper Cenozoic sediments in the Salton Sea

- geothermal field and the Salton Trough, South-Eastern California // Bull. Geol. Soc. Amer. 1969. Vol. 80. P. 157—182.
- Muller G., Forstner V.B Recent-iron are formation in Lake Malawi Africa // Miner. deosita. 1972. Vol. 8.
- Muller G., Forstner U. Primary nontronite from the Venezuelan Guayana: additional primary occurences (Red Sea, Lake Malavi) // Amer. Miner. 1976. Vol. 60. P. 500—501.
- Nadeau P.H., Baine D.C. Composition of some smectites and diagenetic illitic clays and implications for their origin // Clays and Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 455—464.
- Nadeau P.H., Reynolds R.C.(Jr.). Burial and contact metamorphism in the Mancos Shale // Ibid. 1981. Vol. 29. P. 249—259.
- Nadeau P.H., Tait J.M., McHardy W.J. et al. Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles // Clay Miner. 1984a. Vol. 19. P. 67—76.
- Nadeau P.H., Wilson M.J., McHardy W.J. et al. Interparticle diffraction: A new concept for interstratified clays // Ibid. 1984b. Vol. 19. P. 757— 769
- Nadeau P.H., Wilson M.J., McHardy W.J. et al. The conversion of smectite to illite during diagenesis: Evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones // Miner. Mag. 1985. Vol. 49. P. 393—400.
- Noack I., Emmerman R., Hubberton H.W. Alteration in site 501 (Leg 68) and 504B (Leg 69) basalts. Preliminary results // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1983. Vol. 69. P. 497—508.
- Paque H. Evolution geochemique des mineraux argileux dans les alterations et les sols des climats mediterranees tropicaux a saison contrastees // Mem. Serv. carte géol. Alsace et Lorraine. 1970. Vol. 30. P. 140—182.
- Perry E.A., Hower J. Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments // Clays and Clay Miner. 1970. Vol. 18. P. 165-178.
- Perry E.A., Hower J. Late-stage degidration in deeply buried pelitic sediments // Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1972. Vol. 56. P. 2013-2021.
- Pertsev N.N., Boronikhin V.A. Alteration zones near veins in basalts from DSDP sites 501/504, Costa Rica Rift // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1983. Vol. 69. P. 565-573.
- Pertsev NN., Rusinov V.L. Mineral assemblages and alteration in basalts at Sites 417A and 418 // Ibid. 1980. Vol. 51/53. P. 1219-1242.
- Peterson M.N. Expandable chlorite clay minerals from Upper Missisipian carbonate rocks of the Cumberland Plateau in Tennesee // Amer. Miner. 1961. Vol. 46. P. 1245-1269.
- Peterson M.N. The mineralogy and petrology of Upper Missisipian carbonate rocks of the Cumberland Plateau in Tennessee // J. Geol. 1962. Vol. 70, N 1. P. 1-30.
- Pevear D.R., Williams V.E., Mustoc G.E. Kaolinite, smectite and K-rectorite in bentonites: relation to coal rank at Tulameen, British Columbia // Clays and Clay Miner. 1980. Vol. 28. P. 241-354.
- Pezerat H., Mering J. Influence des substitutions

- isomorphes sur les parameters de structure des phyllites // Clay Miner. Bull. 1954. Vol. 2. N 12. P. 156-161.
- Plancon A., Drits V.A., Sakharov B.A. et al. Power diffraction by layered minerals containing layers and/or stacking defects. Comparison between Marcovian and non-Marcovian models // J. Appl. Crystallogr. 1983. Vol. 16. P. 62-69.
- Pollastro R.M. Mineralogical and morphological evidence for the formation of illite at the expense of illite/smectite // Clays and Clay Miner. 1985. Vol. 33. P. 265-274.
- Powers M.C. Fluid-release mechanismes in comparing marine mudrocks and their importance in oil exploration // Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1967. Vol. 51. P. 1240-1254.
- Pritchard R.G. Alterations of basalts from DSDP, Leg 51, 52 and 53, hole 417A and 418 // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1980. Vol. 51/53. P. 1185—1200.
- Pytte A.M. The kinetics of the smectite to illite reaction in contact metamorphic shales: M.A. thes. Hanover (N.H.), 1982. 150 p.
- Ramseyer K.U. The occurrence of highly expanded mixedlayer i/s in deep Tertiary cores, San Jaognin Valley // Abstr. Clay Miner. Soc. XXI Annu. Meet. Baton Rouge (La), 1984. P. 96.
- Ramseyer K.Ü., Boles J.R. Mixed-layer illite/smectite minerals in tertiary sandstones and shales, San Joaquin basin, California // Clays and Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 115-124.
- Reynolds R.C. Interstratified minerals // Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / Ed. G.W. Brindley, J. Brown. L.: Miner. Soc., 1980. P. 249-303.
- Reynolds R.C., Hower J. The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonite // Clays and Clay Miner. 1970. Vol. 18. P. 25~36.
- Roberson H.E., Lahann R.W. Smectite to illite conversion rates: effects of solution chemistry // Ibid. 1981. Vol. 29. P. 129-135.
- Robinson P.T., Flower M.F.J., Scmincke H.U., Onhmacht W. Low temperature alteration of oceanic basalts, Leg 37 // Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1977. Vol. 37. P. 775-794.
- Robinson P.T., Hall J.M., Christinsen N.L. et al. The Iceland Research Drilling Project: Synthesis of results and implication for nature of Icelandic and oceanic crust // J. Geophys. Res. 1982. Vol. 87. P. 6657-6667.
- Rochewicz A., Bakun N.N. Secondary minerals in the Rotliegand Sandstones of Western Poland // Arch. miner. 1980. Vol. 36. P. 47-54.
- Ross C. S., Hendricks S.B. Minerals of the montmorillonite group // US Geol. Surv. Profess. Pap. B. 1945. Vol. 205. P. 23-79.
- Ross C.S., Shannon E.V. The chemical composition and optical properties of beidellite // J. Wash. Acad. Sci. 1925. Vol. 15. P. 50-62.
- Rozenson I., Heller-Kallai L. Mossbauer spectra of dioctahedral smectites // Clays and Clay Miner. 1977. Vol. 25. P. 94-101.
- Rusinov V.L., Laputina I.P., Murvitskaya G.N. et al. Clay minerals in basalts from DSDP, site 417-418 //

- Initial Reportes of DSDP. Wash. (D.C.): US Gov. print. off., 1980a. Vol. 51/53. P. 1265-1272.
- Rusinov V.L., Pertsev N.N., Arakeljanz M.M., Nosik L.P. Some isotop realition in basalts from Deep Sea Drilling Project, Holes 417A, 417D, 418A // Ibid. 1980b. Vol. 51/53. P. 1149-1151.
- Russell J.D., Clark D.R. The effect of Fe-for-Si substitution on the b-dimension of nontronite // Clay Miner. 1978. Vol. 13. P. 133-137.
- Schultz L.G. Mixed-layer clay in the Pierre Shale and equivalent rocks, nonthern Great Plains region // US Geol. Surv. Profess. Pap. A. 1978. Vol. 1064. 28 p.
- Seyfried W.E., Mottle M.J. Hydrothermal alteration of basalts by seawater dominated condition // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. Vol. 46. P. 985-1002.
- Shall S. Sibirian and Ordovician bentonites of Gotland (Sweden) // Acta Univ. Stockholm. Contrib. geol. 1977. Vol. 31. 80 p.
- Shimazu M. On authogenic minerals in the spilitic basalts in the inner belts of North-Eastern Japan // Miner. Soc. Jap. Spec. Pap. 1971. Vol. 1. P. 134– 139.
- Shoonmaker J., Mackenzie F.T., Speed R.C. Tectonic implications of illite/smectite diagenesis, Barbados accretionary prism // Clays and Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 465-472.
- Schultz L.G. Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature and structural water cantact of aluminous smectites // Ibid. 1969. Vol. 17. P. 115-137.
- Shutov V.D., Drits V.A., Sakharov B.A. On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica // Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo, 1969 / Ed. L. Heiler, A. Weiss. Jerusalem: Israel Univ. press, 1970. Vol. 1. P. 523-532.
- Simoda H. Swelling chlorite // Clay Miner. 1980. Vol. 8. P. 352-355.
- Singer A., Stoffers P. Hydrothermal vermiculite from the Atlantic-II Deep Red Sea // Clays and Clay Miner. 1981. Vol. 29. P. 454-458.
- Smith W.E., Neathery T.L., Drahovzal J.A. Ordovician K-bentonites in Alabama // The Middle and Upper Ordovician of the Alabama Appalachians: Ann. Univ. Alabama, Geol. Soc. Alabama IX Field Trip / Ed. J.A. Drahovzal, T.L. Neathery. Guidebook, 1971. P. 125-135.
- Srodoń J. Mixed-layer smectites/illites in bentonites and tonsteins of Upper Silisian coal basin // Pol. Acad. nauk. pr. miner. 1976. Vol. 49. 84 p.
- Srodoń J. Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction // Clays and Clay Miner. 1980. Vol. 28. P. 401-411.
- Srodoń J. X-ray identification of randomly interstratified illite/smectite in mixtures with discrete illite // Clay Miner. 1981. Vol. 16. P. 297-304.
- Srodoń J. X-ray powder diffraction identification of illitic materials // Clays and Clay Miner. 1984. Vol. 32. P. 337-349.
- Srodoń J., Morgan D.J., Eslinger E.V. et al. Chemistry of illite/smectite and end-member illite // Clays and Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 368-378.
- Sudo T. Iron-rich saponite found from Tertiary iron sand beds of Japan // J. Geol. Soc. Jap. 1959. Vol. 60. P. 18-27.

- Tardy Y., Touret O. Hydration energies of smectites: A model for glauconite, illite and corrensite formation // Proc. Intern. Clay Conf., Denver, 1985 / Ed. L.G. Schultz, H. van Olphen, F.A. Mampton. Bloonington (Ind.): Clay Miner. Soc., 1987. P. 46-52.
- Tomita K., Takahashi H., Watanabe T. Quantification curves for mica/smectite interstratification by X-ray powder diffraction // Clays and Clay Miner. 1988. Vol. 36. P. 258–262. Tottenhorst R., Moor G.E. Stivensite oolites from the
- Green River Formation of Central Utah // J.
- Sediment. Petrol. 1978. Vol. 48. P. 587-594. Travena A., Nasch W.P. An electron microprob study of detrital felspar // Ibid. 1981. Vol. 51. P. 137-150. Varentsow I.M., Sakharov B.A., Drits V.A. et al.
- Hydrothermal deposits of the Galapagos rift zone Leg 70: mineralogy and geochemistry of major components // Initial Reports of DSDP. Wash.
- (D.C.): US Gov. print. off., 1983. Vol. 70. P. 235-268. Velde B., Brusewitz A.M. Metasomatic and non
 - metasomatic low-grade metamorphism of Ordovician meta-bentonites in Sweden // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. Vol. 46. P. 447-452.
- Velde B., Brusewitz A.M. Compositional variation in component layers in natural illite/smectite // Clays and Clay Miner, 1986. Vol. 34. P. 651-657.
- Velde B., Suzuki T., Nicot E. Pressure-temperaturecomposition of illite-smectite minerals: Niger delta mudstones and other Examples // Ibid. 1986. Vol. 34. P. 435-441.
- Geochemie eininget Montmorillonite ans Bentoniten // Clay Miner. 1978. Vol. 13. P. 25-43. Walker G.P.L. Zeolites zones and dike distribution in

Vogt W., Koster J. Zur Mineralogie, Kristallochemie und

relation to the structure of the basalts of Eastern Iceland // J. Geol. 1960. Vol. 68. P. 515-528. Watanabe T. Identification of illite/montmorillonite

- interstratifications by X-ray powder diffraction // J. Miner. Soc. Jap. Spec. Iss. 1981. Vol. 15, P. 32-41.
- In jap. Weaver C.E. Mineralogy and petrology of some Ordovician K-bentonites and related limestones //
- Bull. Geol. Soc. Amer. 1953. Vol. 64. P. 921-964. Weaver CE., Beck K.C. Clay-water diagenesis during burial: How mud becomes gneiss // Geol. Soc. Amer.
- Spec. Pap. 1971. Vol. 134. P. 1-96. Weaver C.E., Polland L.D. The chemistry of clay
- minerals. Amsterdam: Elsevier, 1973, 250 p. Weir A.W., Green-Kelly R. Beidellite // Amer. Miner. 1962. Vol. 47. P. 11-18.
- White S.H., Hugget J.M., Shaw H.F. Electron optical studies of phyllosilicate intergrowths in sedimentary and metamorphic rocks // Miner. Mag. 1985. Vol. 49. P. 413-423. Whitney G., Northrop H.R. Experimental investigation
- of the smectite to illite reaction: Dual reaction mechanisms and oxyden-isotope systematics // Amer. Miner. 1988. Vol. 73. P. 77-90.
- Wildman W.E., Whitting L.D., Jackson M.L. Serpentine stability in relation to formation of iron-rich montmorillonite in some California soils // Ibid.
- 1971. Vol. 56. P. 525-534. Wilson MJ. Soil smectites ansd related interstratified minerals. Recent development // Proc. Intern. Clay Conf., Denver, 1985 / Ed. L.G.Schultz, H. van Olphen, F.A. Mampton. Bloonington (Ind.): Clay
- Yau Y.C., Beane R.E., Peacor D.R. et al. Microstructures and formation mechanisms of phyllosilicates in geothermally altered Salton Sea Shales // Clays and Clay Miner. 1987. Vol. 34. P. 395-412. Yau Y.C., Peacor D.R., McDowell S.D. Smectite-to-

Miner. Soc., 1987. P. 167-173.

illite reactions in Salton Sea Shales: a transmission and analytical electron microscopy study // J. Sediment. Petrol. 1987. Vol. 57. P. 335-342.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава первая Роль глинистых минералов в решении проблем современный литологии	6
Проблемы современной литологии	15
Глава вторая	
Породообразующие смектиты	18
Проблемы изучения смектитов	
Генетические типы диоктаздрических смектитов	
Генетические типы триоктаздрических смектитов осадочных комплексов	
Генетические типы триоктаздрических смектитов в преобразованных базальтондах	
Кристаллохимия и генезис высокожелезистых триоктаздрических смектитов	
Глава третья	
Породообразующие смещанослойные минералы слюда-смектит	40=
Общие представления и проблемы изучения	
Модели смешанослойных структур	
Методы изучения структурных и кристаллохимических особенностей смешанослойных	
минералов	
характеристик	
Генетические типы высокоалюминиевых К-содержащих смещанослойных слюда-смектитов	
Смешанослойные иллит-смектиты из гидротермально измененных пород	
Дуалистический механизм формирования иллит-смектитов гидротермального и осадочного	
Генезиса	
Основные параметры, контролирующие процесс иллитизации смектитов (по эксперименталь-	
ным данным)	
Основные факторы, контролирующие процесс иллитизации смектитов при региональном	
эпигенезе, расчет кинетики	
Особенности химического состава смешанослойных иллит-смектитов	
Динамика преобразования Fe-смектитов в селадониты в рудоносных осадках впадины	
Атлантис II (Красное море)	
Генетические типы К-метабентонитов	170
Глава четвертая	
Корренситы и корренситоподобные минералы	176
Структурно-кристаллохимические и дифракционные особенности корренситов и	
корренситоподобных минералов	176
Генетические группы корренситов	
••	
Заключение	201
Литература	203

CONTENTS

Introduction	3
Chapter one	
Role of clay minerals in solving the problems of contemporary lithology	. е
Problems of modern lithology	
Chapter two	
Rock-forming smectites	18
Problems in the study of smectites Genetic types of dioctahedral smectites Genetic types of trioctahedral smectites of the sedimentary complexes	44
Genetic types of trioctahedral smectites in altered oceanic basalts Cristal chemistry and genesis of iron-rich trioctahedral smectites	
Chapter three	
Rock-forming mixed-layer mica-smectites mineral s	. 107
General notions Models for mixed-layer structures Methods for the study of structural and crystallochemical features of mixed-layer minerals Dioctahedral mixed-layer mica-smectites minerals Genetic types of aluminium-rich interstratified mica-smectite Interstratified illite-smectite from hydrothermally altered rocks Dualistic mechanism of formation of illite-smectites under heydrothermal and stdimentary conditions The main parameters controlling illitization of smectites (according to experimental data) The main factors controlling illitization of smectites during regional epigenesis. Chemical composition features of mixed-layer illite-smectites Dynamics of Fe-smectites transformation into celadonites in ore-bearing sediments of Red Sea (Atlantic II)	110 . 117 . 121 . 128 . 147 . 149 . 152 . 156
Genetic types of K-metabentinites	
Chapter four Corrensites and corrensite-like minerals	. 176
Structural, crystal chemical and diffraction features of corrensites and corrensite-like minerals	
Conclusion	201
T itanatura	202

Научное издание

Дриц Виктор Анатольевич, Коссовская Анна Григорьевна

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ: СМЕКТИТЫ, СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Труды, вып. 446

Утверждено к печати Геологическим институтом Академии наук СССР

Редактор М.А., Яценко Художественный редактор В.Ю., Яковлев Технические редакторы И.И. Джиоева, О.В. Аредова Корректор Г.В. Дубовицкая