

---

# КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

---



Издательство • Наука •

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR  
MINISTRY OF GEOLOGY USSR  
THE INTERDEPARTEMENT KOMMITTEE OF LITOLOGIE

CRYSTALLOCHEMISTRY  
OF MINERALS  
AND GEOLOGICAL  
PROBLEMS

PUBLISHING OFFICE «NAUKA»  
Moscow 1975

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
МЕЖДУВЕДОМСТВЕННЫЙ ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ  
МИНЕРАЛОВ  
И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ  
ПРОБЛЕМЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
Москва 1975

Сборник состоит из статей, в которых рассматриваются различные аспекты использования кристаллохимических особенностей минералов как индикаторов определенных геологических обстановок и процессов. Вводится новое представление об определенной отрасли генетической минералогии - геокристаллохимии.

Особое внимание уделено минералам-индикаторам, связанным с разработкой и решением наиболее актуальных проблем современной геологии: процессов океанического минералообразования, регионального эпигенеза и его сопряжения с метаморфизмом на континентах и в океанах, гидротермального минералообразования. Основными объектами исследования служили глинистые минералы со слоистыми цепочечными структурами, цеолиты, органическое вещество, кварц.

Большое внимание уделяется характеристике современных физических методов изучения структур и физических констант минералов, а также экспериментальным исследованиям в области преобразования и синтеза минералов.

Редакционная коллегия:

В. А. ДРИЦ, М. Я. КАЦ, В. И. МУРАВЬЕВ, А. А. РАССКАЗОВ,  
Л. Н. ХЕТЧИКОВ, В. Д. ШУТОВ, Р. М. ЮРКОВА

Ответственный редактор

А. Г. КОССОВСКАЯ

Editorial Board:

V. A. DRITS, M. YA. KATS, V. I. MURAVIEV, A. A. RASSKAZOV,  
L. N. KHETCHIKOV, V. D. SHUTOV, R. M. YURKOVA

Responsible editor

A. G. KOSSOWSKAYA



## ПРЕДИСЛОВИЕ

В сборник вошли доклады и статьи, посвященные проблемам, подвергшимся обсуждению на Третьем совещании по физическим методам изучения минералов для решения геологических проблем.

Совещание было созвано Академией наук СССР, Министерством геологии СССР, Межведомственным литологическим комитетом (быв. Комиссия по осадочным породам при Отделении геологии, геофизики и геохимии АН СССР), ВНИИСИМС, состоялось в г. Александрове 23–26 января 1973 г. В совещании приняло участие 210 человек, представлявших 71 организацию (научно-исследовательские институты, университеты, вузы, производственные организации, лаборатории).

Третье совещание подытожило исследования, проводившиеся в направлениях, которые были определены Первым и Вторым совещаниями по физическим методам (см. Труды совещаний, 1962, 1966 гг.).

Следует подчеркнуть методологическую направленность всех проведенных совещаний: Первое совещание (1961 г.) должно было выявить общий уровень и состояние методических работ у нас в стране; Второе совещание (1964 г.) ставило своей задачей не только выяснение состояния развития физических методов за прошедший период, но и иллюстрацию возможности применения различных методов для решения отдельных генетических вопросов минералогии осадочных пород. Задачи Третьего совещания имели значительно более общий и широкий характер. Основной целью было выявление результатов применения физических методов и экспериментальных исследований для решения наиболее актуальных проблем литологии и геологии. В частности, особое внимание было уделено проблеме метаморфизма осадочных образований в различных геологических обстановках, а также новой проблеме океанического минералообразования и его сравнительной характеристике с осадочным минералообразованием на континентах.

Совещание отметило, что за период, прошедший после Второго совещания по физическим методам, достигнуты большие успехи в методах изучения физических констант и кристаллохимии минералов-индикаторов и использовании этих данных для решения конкретных геологических задач.

Особенно большие успехи достигнуты в изучении глинистых минералов, являющихся чуткими индикаторами разных обстановок диагенеза, эпигенеза и метаморфизма.

В программе работ совещания нашли свое отражение успехи в развитии и применении методов электронной микроскопии и электрографии. Растровая электронная микроскопия раскрыла новые возможности более глубокого решения различных геологических проблем. Микродифракция электронов приобретает все более широкое распространение и становится необходимым элементом решения разнообразных задач на основе использования структурных различий микроскопически локальных областей.

Значительные успехи достигнуты в технике анализа гетерогенности "мономинеральных" образцов с помощью современных методов гравитационного градиентного поля. Это позволило получить новую информацию о типоморфных особенностях кварца осадочных, магматических и метаморфических пород, о генезисе глауконита, абсолютном возрасте пород и др.

Большой размах получили экспериментальные исследования по моделированию природных процессов формирования и изменения минералов осадочных пород на разных стадиях их существования и перехода в метаморфические образования.

Совещание приняло решение, в котором было подчеркнуто, что дальнейшее развитие физических методов и экспериментальных работ должно быть тесно связано с основными проблемами, стоящими перед литологией и геологией.

В этой связи появляются новые объекты, на которые следует обратить особое внимание исследователей. К числу их относятся в первую очередь цеолиты — минералы, широко развитые в вулканогенно-осадочных образованиях континентов, в океанических осадках и коренных породах дна океана. Кристаллохимические особенности этих минералов позволяют считать, что они смогут служить такими же чуткими индикаторами геологических обстановок, какими в настоящее время являются слоистые силикаты. Помимо того, цеолиты приобретают сейчас важное практическое значение в качестве молекулярных сит во многих отраслях промышленности.

А. Г. КОССОВСКАЯ

## ГЕОКРИСТАЛЛОХИМИЯ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ЛИТОЛОГИИ

В течение последних 15 лет при изучении осадочных пород широкое развитие получило новое направление, которое можно назвать геокристаллохимией. Для этого направления характерно то, что комплекс современных прецизионных физических методов изучения осадочных и метаморфогенных минералов и экспериментальные работы направлены использовать на примере определенных геологических объектов для решения крупных генетических проблем, наиболее актуальных для данного этапа развития литологии и геологии.

Это направление было первоначально разработано главным образом для дисперсных слоистых силикатов осадочных образований. В определенных сериях геологических образований, например в угленосных или эвапоритовых формациях с гаммой переходов от нейтральных обстановок к соответствующим контрастным — резко кислым или высокоминерализованным средам, или в условиях мощных разрезов с нарастающей интенсивностью метаморфизма пород, на фоне определенных минеральных парагенезов была установлена динамика атомарных превращений кристаллических структур главнейших слоистых силикатов (каолинита, монтмориллонита, слюд, хлоритов и др.). Результаты, полученные на многочисленных природных объектах, нашли подтверждение, а подчас и расшифровку механизма процесса преобразований в экспериментальных исследованиях. Работы эти хорошо известны широкому кругу литологов, и останавливаться на них нет необходимости.

Они обобщены в сборнике "Эпигенез и его минеральные индикаторы" (1971) и частично публикуются в настоящем сборнике.

Однако в последние годы сфера проблем в литологии резко расширилась и не может ограничиваться прежними "привычными" объектами. Бурение в океанах поставило на одно из первых мест исследование океанического минералообразования и сравнения его с минералообразованием на континентах. Особый интерес представляют седиментационные бассейны, связанные с рифтовыми зонами, к которым, как известно, приурочены многие полезные ископаемые (соль, нефть и др.). По-прежнему актуальна проблема эпигенеза — метаморфизма, причем круг вопросов здесь существенно расширился в связи с новыми представлениями о термобарических типах метаморфизма островных дуг и метаморфизма океанического дна. В непосредственной связи с этим возникла проблема расшифровки вещественного состава 2-го и 3-го слоев океанов, определившая появление международной программы изучения офиолитов континентов и океанов. В этом огромном спектре вопросов и проблем современной геологии эволюционно-кристаллохимический подход к изучению вещественного состава пород и нахождение минеральных индикаторов определенных геологических обстановок могут сыграть очень важную роль.

Естественно, степень детальности, с которой можно очертить круг вопросов, далеко не одинакова. В одних случаях могут быть определены конкретные задачи и намечены первоочередные объекты исследования (см. статью А.Г. Коссовской, В.Д. Шутова в наст. сборнике); в других — проблемы могут быть пока затронуты в чисто постановочном плане. К таковым, в частности, относятся проблема офиолитов; разработка конкретных задач и объектов в этой проблеме — дело будущего.

## 1. Стадии формирования и преобразования океанических осадков.

Материалы керна многочисленных скважин, прошедших первый слой океанических пород, полученные в результате глубоководного бурения "Гломар Челленджер", обобщение материалов, собранных советскими и зарубежными исследователями по современным осадкам и коренным породам дна океана, дали разнообразную и ценную информацию, позволяющую сейчас по-новому рассмотреть особенности накопления и диагенеза океанических осадков, а также впервые поставить проблему океанического эпигенеза и его сопряжения с метаморфизмом океанического субстрата (см. статью А.Г. Коссовской, В.Д. Шутова в наст. сборнике; Коссовская и др., 1975).

При изучении стадий океанического породообразования минеральными индикаторами являются в первую очередь глинистые минералы и цеолиты — характерные компоненты пелагических осадков. Такая роль глинистого вещества определяется, во-первых, его огромной распространенностью в пределах отложений абиссальных равнин и других структурных элементов океанического дна, а во-вторых, высокой лабильностью глинистых минералов (равно как и цеолитов), чутко реагирующих на специфику физико-химических и термодинамических условий. Можно ожидать, что в кристаллохимических особенностях глинистых минералов и цеолитов с наибольшей выразительностью будут запечатлены условия их возникновения: связь с подводным разложением (гальмиролизом) океанических базальтов, влияние подводного вулканизма, гидротермальной деятельности, глубинных флюидов разного состава и температур и, наконец, привнесения обломочного вещества с континента. Как известно, некоторые исследователи последний фактор считают определяющим в генезисе океанических глинистых отложений (Страхов, 1960; Ратеев, 1964; Лисицина, Дворецкая, 1972). Концепция обломочного происхождения глинистого материала океанов чрезвычайно устойчива и до сих пор является ведущей в нашей и отчасти зарубежной литературе, несмотря на то, что рядом исследователей достаточно убедительно обоснован вывод о преимущественно аутигенной природе пелагических глин (Скорнякова, Мурдмаа, 1968; Arrhenius, 1963; Thompson, 1973; Муравьев, 1974; и др.).

Проведенные недавно детальные исследования глинистых и органогенно-глинистых пород от современных до меловых по материалам скважин глубокого бурения "Гломар Челленджер" в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах (рейсы 2, 20, 27), а также обобщение литературных материалов позволили предложить новую модель глобального океанического глинообразования (Коссовская и др., 1975).

Сущность ее заключается в следующем: пелагические глины имеют в основном аутигенное происхождение; основным минералом является специфический железистый монтмориллонит, который можно назвать "океаническим". О широком распространении вулканогенного монтмориллонита в океанических глинах известно давно, однако его специфика и отличие от континентальных вулканогенных монтмориллонитов оставались неизвестными. Для океанического монтмориллонита характерно высокое содержание окисного железа (до 6–7%), крайняя нестойкость к воздействию кислот и специфическая тонкоигольчатая или лентовидная форма, не оставляющая сомнения в его аутигенном происхождении (табл. I, см. также фото на обложке). Морфология частиц настолько необычна для минералов группы монтмориллонита, что одно только электронно-микроскопическое изучение могло бы создать представление, что основным минералом являются магнезиальные гидросиликаты, которым обычно свойственна такая форма. Однако микродифракционное изучение, позволившее получить для многих чешуек базальный рефлекс  $d(001)$ , равный 12,6 Å, не оставило сомнений в монтмориллонитовой природе минерала, содержащего наряду с монтмориллонитовыми неупорядоченно распределенные слои Fe(?)-шлита, и полностью совпало с данными рентгеноструктурного анализа различных фракций изученных глин (см. табл. I). Анализ химико-минералогического состава фер-

римонтмориллонитовых глин показал, что они идентичны составу продуктов разложения толеитовых базальтов, изученных Метьюзом (1973) (см. рис. 3 статьи А.Г. Коссовской и В.Д. Шутова в наст. сборнике).

Полученные данные позволили прийти к заключению, что исключительная однородность состава глубоководных глин является прямым следствием высокой однородности состава океанических толеитовых базальтов. Очень важным является то, что как глины, так и продукты глубокого разложения базальтов содержат до 2–3%  $K_2O$ , адсорбированного из морской воды. Таким образом, процесс глинизации (и цеолитизации, о котором будет идти речь ниже) является как бы "первым шагом" в приспособлении материала океанической коры к условиям осадкообразования и последующему накоплению качеств пород континентальной коры.

Примесь терригенного материала в пелагических глинах крайне невелика, и ее следует рассматривать не как основной, а как "загрязняющий" компонент. В глинах шельфа роль терригенного компонента существенно больше, однако и для этих пород требуются подробные кристаллохимические исследования минералов, чтобы установить "удельный вес" континентального и собственно океанического материала. Любопытно, что каолинит, всегда считавшийся индикатором континентального сноса, в ряде случаев утратил эту роль. Во многих пелагических глинах и органогенно-глинистых породах были встречены великолепные кристаллы и "друзы" аутигенного каолинита, приуроченные часто вместе с россыпью глобуль пирита к органическим осадкам. Образование аутигенного каолинита связано с созданием в локальных участках кислой среды, обусловленной разложением органического вещества. В глубоководных осадках, где органический материал в своей основной массе "не дожидает" до стадии диагенеза, такие локальные участки могут создаваться в запечатанных раковинах радиолярий, оболочка которых предохраняла органическую массу от раннего разложения еще до попадания раковины в осадок.

Помимо фоновых ферримонтмориллонитовых глин, близких по составу к продуктам гальмиролитического разложения базальтов, среди пелагических глин широко распространены железисто-марганцевые ферримонтмориллонитовые глины с содержанием  $Fe_2O_3$  больше 7–8%,  $MnO$  больше 0,5–1%. Эти глины образуются, по-видимому, при суммировании материала палагонитизированной гиалокластике и гидротермального приноса дополнительных порций  $Fe$  и  $Mn$ , имеющего место в условиях высокой проницаемости океанической коры. В изученных нами разрезах абиссальных равнин Атлантики (рейс 2, скв. 8,9) они приурочены к меловым и эоценовым слоям; на западном склоне срединного хребта такого типа глины встречены в миоцене (рейс 2, скв. 10). В Тихом и Индийском океанах они очень широко распространены как в мезо-кайнозойских, так и в современных осадках. Имеется, по-видимому, целая гамма переходов от  $Fe-Mn$ , ферримонтмориллонитовых пелагических глин до рудоносных  $Fe-Mn$  осадков с нонтронитом или  $Fe-Mg$ -сапонитом – типичных минералов областей интенсивного спрединга. Эти минералы хорошо известны в парагенезе с рудоносными отложениями Красного моря, Восточно-Тихоокеанского поднятия (Miller et al., 1966; Bischoff, 1972) и недавно описаны в образцах пород, драгированных на Срединно-Атлантическом хребте (Banks, 1972).

К. Бостром (Boström, 1972)<sup>1</sup> показал, что имеется тесная зависимость между коэффициентом  $Fe+Mn/Al$  и скоростью раздвижения океанического дна. По-видимому, этот коэффициент может быть широко использован не только для

<sup>1</sup>Парагенез рудоносных осадков с нонтронитами чрезвычайно интересен. К. Бостром (Boström, 1972) предполагает, что процессы рудообразования в осадках современных, быстро раздвигающихся океанических хребтов и рифтовых областей могут быть сопоставлены с условиями образования железорудных месторождений докембрия, когда эксгальационные процессы в обширных седиментационных бассейнах протекали особенно активно. В этом случае железистые хлориты докембрийских железорудных месторождений могут, по-видимо-

собственно рудоносных, но и для глинистых осадков с повышенным содержанием Fe и Mn, как показатель степени проницаемости коры в различные временные интервалы на различных площадях.

Большой интерес представляет сепиолит-пальгорскитовая ассоциация глинистых минералов в океанических осадках. Подробное изучение уникальной толщи пальгорскитовых глин эоценового возраста, мощностью свыше 100 м, вскрытых в Восточной Атлантике на площади от островов Зеленого мыса до островов Мадейры скв. 12 (рейс 2) и скважинами 137-141 (рейс 14; см. статью О.С. Ломовой в наст. сборнике), позволило получить ряд принципиально новых геологических выводов. Область распространения глин пространственно совпадает с активной тектонической зоной - предполагаемым меридиональным разломом, параллельным Атлантическому хребту, и с рядом пересекающих его глубинных разломов. В течение позднего мела и эоцена эта площадь служила ареной бурного проявления щелочного вулканизма. Доказано, что образование пальгорскитовых глин тесно связано с подводным разложением крайне неустойчивой гялокластики базальтоидно-щелочного состава и синхронным поступлением по разломам глубинных магнезиальных растворов. По-видимому, многие другие локальные проявления сепиолит-пальгорскитовой минерализации, обнаруженные в Атлантическом океане (Hathaway, Sachs, 1965; Bonatti, 1968; и др.) и приуроченные к тектоническим активным зонам, могут иметь сходный механизм формирования.

Таким образом, можно ожидать, что магнезиальные глины в океанических осадках являются индикатором глубинного поступления по разломам магнезиальных растворов, сопровождающих определенный тип основного щелочного вулканизма.

Резюмируя сказанное выше, очевидно, что в океанах на общем однородном фоне ферримонтмориллонитовых глин - продуктов разложения толеитовых базальтов - присутствуют специфические глины, которые могут рассматриваться как определенные индикаторы, способные фиксировать различные типы активных геологических обстановок: Fe-Mn-глины связаны с областями быстрого расширения океанического дна и, возможно, кроме того, с региональными областями повышенной проницаемости океанического дна. Магнезиальные глины являются индикаторами глубинных разломов, областей проявления основного щелочного вулканизма и поступления магнезиальных растворов, возможно, в участках пересечения глубоких разломных зон.

Проблема происхождения и распределения цеолитов в океанических отложениях еще мало изучена, однако имеющиеся материалы показывают большую перспективность этой группы минералов как индикаторов определенных геологических обстановок минералообразования в океанах.

В океанических осадках и породах, начиная от современных и кончая верхнеюрскими, вскрытыми скважинами глубокого бурения "Гломар Челленджер", широкое распространение имеют два цеолита: филлипсит и клиноптилолит. Распространение этих цеолитов столь широко, что "цеолитовые глины" выделяются как один из фашиальных типов пелагических осадков (Скорнякова, Мурдмаа, 1968; Peterson et al., 1970; и др.). Филлипсит современных глубоководных илов является иногда породообразующим минералом, составляя до 50-70% осадка. Встречается он обычно в ферримонтмориллонитовых глинах и образуется, по мнению большинства изучавших его исследователей, за счет подводной палагонитизации базальтовых туфов (Arrhenius, 1963; Bonatti, 1963; Rex,

---

(Продолжение сноски)

му, рассматриваться как конечный член ряда эпигенетических и метаморфических преобразований нонтронитов и Fe-сапонитов: Fe-сапониты и нонтрониты современных осадков → дитриоктаэдрические  $Fe^{+2}$ - $Fe^{+3}$ -хлориты Керченского месторождения железных руд →  $Fe^{+2}$ -триоктаэдрические хлориты КМА и др. (см. статью А.Г. Коссовской, В.А. Дрица в наст. сборнике).

1967; Скорнякова, Мурдмаа, 1968). В породах эоцена и мела присутствует клиноптилолит, приуроченный главным образом к красным глинам, но в рассеянном виде встречающийся и в органогенных кремнистых и карбонатных породах.

Своеобразная порода эоценового возраста была встречена нами в разрезе станции 8А (рейс 2, глубина 295 м). Порода состоит почти нацело из глобулярных образований кристобалита и прекрасных кристаллов клиноптилолита, в небольшом количестве присутствует ферримонтмориллонит. Хотя рентгеновское исследование показало присутствие только клиноптилолита, при изучении под электронным микроскопом отчетливо выделяются две морфологические разновидности этого цеолита: призматические кристаллы, идиоморфные по отношению к другим компонентам породы (табл. II, а), и таблитчатые, как правило, с сильно разрушенными и разъеденными гранями (табл. II, б).

Описанная порода принадлежит к так называемому горизонту А, широкое распространение которого в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах установлено геофизическими и буровыми работами. Стратиграфическое положение этого горизонта, представленного прослоями кремнистых пород, достаточно постоянно и определяется временем раннего – среднего эоцена – позднего мела (Ewing et al., 1970). Интересно, что в кремнисто-меловой формации Русской платформы в том же возрастном интервале В.И. Муравьевым (1973) были обнаружены в опоках прослойки монтмориллонит-клиноптилолит-кристобалитовых пород, совершенно тождественные по своей минералого-морфологической характеристике океанической клиноптилолит-кристобалитовой породе. Вулканогенное происхождение опок и цеолитов в кремнисто-меловой формации Русской платформы, Зауралья и Западной Европы доказано в ряде работ (Муравьев, 1973; Kossowskaya, 1973; Коссовская, 1975; Коссовская, Муравьев, 1975).

Т. Гибсон и К. Тои (Gibson, Towe, 1971) на основании присутствия в кремнистых породах горизонта А кристобалит-цеолит-монтмориллонитовой ассоциации сопоставили этот горизонт с широко развитыми в восточной части США синхронными породами, обладающими тем же или близким набором слагающих их минералов. Детальные исследования эоценовых и палеоценовых пород, развитых на Северо-Американском континенте, показало, что в их формировании участвовали вулканические пеплы, эпигенетическое преобразование которых обусловило их современный облик и состав. На этом основании Т. Гибсон и К. Тои (1971) сделали вывод о вулканическом происхождении горизонта А.

Удивительная идентичность чистых клиноптилолит-кристобалитовых образований океанических осадков и пород платформы, приуроченных к одному стратиграфическому интервалу, может рассматриваться как достаточно веское свидетельство близости условий, приведших к образованию этих своеобразных пород. Последние можно назвать минералого-петрографическими "раритетами", формирующимися на огромных площадях континентов и океанов на границе мезозоя и кайнозоя. По-видимому, этот этап характеризовался широким развитием определенного типа вулканизма, охватившего не только океанические впадины, но и огромные площади континентов. Близкий характер имел и тип биогенного осадконакопления, приведший к формированию колоссальных объемов идентичных "фоновых" пород – писчего мела и кремнистых образований, хотя в океанах кокколитоые и кремнистые илы имеют пелагический характер и ассоциируют с глубоководными глинами, а на платформах относятся к отложениям эпиконтинентальных морей и сопровождаются мелководными терригенными осадками.

Проблема корреляции геологических явлений в глобальном масштабе является одной из наиболее актуальных проблем геологии 70-х годов. Одним из новых возможных приемов в решении этой проблемы является обнаружение среди широко распространенных, обычных фоновых пород различных осадочных и вулканогенно-осадочных формаций, характерных редких образований – "раритетов", имеющих, с одной стороны, широкую (глобальную) геологическую распространенность, а с другой – достаточно специфический минералого-петрографи-

ческий состав. Такие особенности позволяют использовать эти образования как определенные реперы "геологических происшествий", нарушающих однотонность нормального осадочного процесса.

Цеолит-кristобалитовые породы несомненно относятся к числу таких раритетов. Широкая распространенность идентичных платформенных и океанических раритетных пород может рассматриваться как свидетельство глобального проявления вулканизма определенного типа (щелочно-базальтоидного?), резко интенсифицированного в относительно узком интервале времени от позднего мела до среднего эоцена.

В проблеме генезиса океанических цеолитов имеется много вопросов, которые предстоит решить. Очень важным является выяснение пределов колебания кристаллохимического состава филлипсита и клиноптилолита в современных и ископаемых осадках, а также причины, обуславливающие большую или меньшую локализацию цеолитов как на площади океанов, так и в разрезах океанических осадков. Далеко не всегда мезозойские, кайнозойские и современные пелагические красные глины, часто даже называемые "цеолитовыми", содержат цеолиты. По-видимому, широкое развитие цеолитов может быть обусловлено присутствием и разложением щелочных вулканитов. При палагонитизации базальтов в массовом количестве формируются ферримонтмориллониты. Наличие щелочных стекол должно создавать благоприятную сферу для параллельного интенсивного синтеза цеолитов. Пятнистое неравномерное распределение щелочной пирокластики в современных осадках недавно показано М.А. Репечка (1973).

Не менее принципиальным является вопрос о глобальной вертикальной стратификации филлипсита и клиноптилолита. На современном уровне изучения можно выдвинуть две гипотезы, объясняющие это распределение.

В процессе океанического эпигенеза происходит преобразование филлипсита в клиноптилолит. Так как клиноптилолит значительно богаче Si и беднее Al, Na, K, Ca, чем филлипсит, то можно предположить, что в процессе эпигенеза осуществлялась перестройка структуры цеолита с использованием биогенного кремнезема и замещением им части Al в тетраэдрах алюмокремниевых кляк. Это сопровождалось высвобождением соответствующего количества катионов, компенсировавших избыточный отрицательный заряд. В этом случае таблитчатые кристаллы клиноптилолита (см. табл. II, б) могут рассматриваться, как реликты филлипсита, частично разрушенные, а частично метасоматически замещенные клиноптилолитом. Подобный процесс наблюдается и в цеолитовых фациях щелочных озер, где филлипсит образуется в самую раннюю стадию из алюмокремниевых гелей и позднее замещается клиноптилолитом (Коссовская, 1975). Это предположение подтверждается тем, что в эоценовых отложениях Тихого океана (рейс 16) были одновременно встречены филлипсит и клиноптилолит. Другое объяснение заключается в том, что клиноптилолит первично формировался при накоплении меловых и эоценовых океанических отложений, подобно тому как начиная с миоценовых и кончая современными осадками формируется филлипсит. В этом случае состав океанических цеолитов позволяет предположить увеличение роли подводного щелочного вулканизма начиная с миоцена, обеспечивающего массовое развитие более "щелочного" цеолита - филлипсита. Это согласуется с известной диаграммой распределения щелочных базальтов в океанах, приводимой А. и Г. Энгелами (Engel et al., 1965).

Последующие исследования покажут, какой из двух гипотез следует отдать предпочтение. Тем не менее и сейчас очевидно, что океанические цеолиты являются важнейшим индикатором, способным как бы "фокусировать" характер глобальных геологических процессов в океанах, отражая эволюцию вулканизма и направленного эпигенетического преобразования осадков первого слоя.

II. Исследование отложений древних осадочных бассейнов с конседиментационным подтоком гидротермальных растворов.

Эта проблема совсем новая, и мы остановимся на ней здесь только в постановочном плане, так как конкретные, наиболее перспективные объекты пе-



речислить пока трудно. Тем не менее актуальность ее очевидна, так как специальное изучение этого вопроса может, вероятно, пролить свет на многолетнюю дискуссию о генезисе стратиформных рудных месторождений.

Ярким примером формирования месторождений с седиментационным типом распределения осадочного материала и эндогенным источником синхронного поступления рудного вещества могут служить слоистые не литифицированные осадки Красного моря, состоящие из нонтронитоподобных минералов со стратифицированно распределенными рудами железа, содержащими высокие концентрации Mn, Cu, Zn и других элементов (Miller et al., 1966; Bischoff, 1972; и др.).

В последнее время сделаны попытки уловить аналогичный механизм такого взаимного сочетания материала седиментационно-фашиальной среды и эндогенного вещества, поступающего из зон глубинных разломов, в пределах континентальных блоков. Примером таких исследований может служить работа Н.Г. Бродской (1974), показавшей, что локализация концентраций фосфора в осадочных и осадочно-вулканических породах контролируется зонами разломов и синхронными с осадконакоплением проявлениями щелочного вулканизма. Близкие выводы по формированию марганцевоносных палеогеновых комплексов были сделаны Г.С. Дзюценидзе (1965, 1969) и др.

Масштабы эндогенного подтока вещества и вызываемой им минерализации еще далеко не изучены. Однако представляется несомненным, что детальное изучение совокупности этих явлений волеет новую струю в учение об осадочном рудогенезе. Осадочно-фашиальный облик многих рудных концентраций в нормальных слоистых породах может быть прямым образом связан с синхронным эндогенным поступлением тех или иных элементов в бассейн седиментации и "чисто осадочным" распределением и фиксацией этих компонентов в осадке.

Для разработки этого вопроса в первую очередь представляют интерес комплексы отложений внутриконтинентальных рифтовых областей, а также рудные и нерудные месторождения, генетически связанные с бассейнами, "сидящими" на разломных зонах.

Рудные скопления тех или иных компонентов среди обычных фоновых терригенных или хемогенных пород представляют всегда определенные аномалии. Задача исследований заключается в выявлении кристаллохимических особенностях наиболее чувствительных индикаторных минералов определенных отклонений, характеризующих специфику и отличия их от минералов нормальных фоновых процессов осадочного минералообразования. Такая важная в методическом аспекте работа была недавно выполнена для глауконитов и сколитов Прикарпатья (Шутов и др., 1973).

III. Региональный эпигенез — метаморфизм и его минеральные индикаторы.

Исследование перехода осадочных пород в метаморфические в течение длительного времени занимало многих литологов и минералогов. На современном этапе развития литологии в данной проблеме появились совершенно новые аспекты.

Первым из них является расширение представлений о типах регионального метаморфизма, выявленных при изучении современных геосинклиналей (см. статью А.Г. Коссовской и В.Д. Шутова в наст. сборнике). Представление о термобарических типах метаморфизма и связанных с ними сериях минеральных фаций прочно вошло в литературу последних лет и сыграло существенную роль не только в развитии учения о метаморфизме, но и в формировании современных концепций глобальной геологии. Хотя впервые концепция спаренных поясов метаморфизма островных дуг была выдвинута А. Миасиро еще в 1961 г. (Miashiro, 1961), широкое признание она получила после появления книги Г. Винклера (1969), а особенное внимание привлекла в 70-е годы в связи с бурным развитием во всем мире идей, связанных с глобальной тектоникой плит.

Эпигенетическое преобразование осадочных пород в метаморфические было разработано только в плане смыкания собственно осадочных терригенных по-

род с классическими рядами фаций типа Барроу. Эпигенез, предшествующий контрастным типам метаморфизма островных дуг, высокотемпературному с низкими давлениями и низкотемпературному с высокими давлениями (глаукофановому), практически представляет новое поле исследований.

В этой проблеме выдвигается много новых вопросов, требующих дальнейшего изучения. Необходимо установить: 1) ряды эпигенетических преобразований вулканогенно-осадочных пород разной основности базальт-андезитового и дацит-риолитового состава; 2) характерные минералы-индикаторы для этих рядов, среди которых важнейшая роль будет принадлежать цеолитам - минералам, которые, по-видимому, станут столь же важным объектом литолого-минералогических исследований 70-х годов, каким оказались глинистые минералы в 50-х годах; 3) особенности дивергенции минерального вещества и эволюционно-кристаллохимические ряды минералов при разных термобарических типах регионального эпигенеза-метаморфизма; 4) специфику минеральных парагенезов и кристаллохимических особенностей ведущих минералов (цеолитов, глинистых минералов), образующихся при региональном эпигенезе погружения или при наложенных гидротермальных преобразованиях. Последний вопрос чрезвычайно важен, так как в трактовке генезиса начальной цеолитовой фации регионального метаморфизма вулканогенно-осадочных пород до сих пор нет единой точки зрения (Coombs et al., 1959; Сендеров, Хитаров, 1970; Добрецов и др., 1972; Коссовская, 1975; см. также статью В.В. Петровой в наст. сборнике).

Таким образом, данный аспект проблем эпигенеза-метаморфизма можно рассматривать как расширение сферы изучения ранних этапов преобразования пород на примере как новых объектов - высокореакционноспособных вулканогенно-осадочных образований, так новых контрастных обстановок (с высокими температурами и низким давлением и относительно низкими температурами и высокими давлениями). Предстоит изучить кристаллохимическую эволюцию минералов в двух рядах: 1) в более известном ряду зеленосланцевых изменений, выраженных последовательностью: гейландит, монтмориллонит, анальцим (?) → ломонтит, корренсит, анальцим → пренит, альбит, разбухающий хлорит → эпидот, хлорит, альбит; 2) в совсем мало изученном ряду голубых глаукофановых сланцев: гейландит, анальцим (?), монтмориллонит → ломонтит, анальцим, корренсит → лавсонит, альбит, хлорит → глаукофан. В обоих рядах мало что известно о положении и распространенности анальцима (возможного источника Na при глаукофановом метаморфизме) и практически совсем не изучены распространение и парагенезы диоктаэдрических слюд - фенгитов и парагонитов, нередко присутствующих в породах, испытавших глаукофановый тип метаморфизма. Можно не сомневаться, что тщательное изучение последовательности минеральных парагенезов и кристаллохимических особенностей ведущих минералов в эпигенетически измененных породах, находящихся "на пути" к глаукофановому метаморфизму, позволит генетически типизировать сами серии глаукофаносодержащих пород и уточнить геологические условия их формирования.

Если выше шла речь о расширении сферы исследований, связанных с начальными этапами метаморфизма в их различных проявлениях в разных геологических обстановках, то второй аспект предусматривает эволюционно-кристаллохимическое изучение индикаторных минералов (на фоне исследований определенных минеральных фаций) при движении "в глубь метаморфизма", т.е. при процессах перехода от низших к высшим фациям метаморфизма. Вероятно, именно этот подход в комплексе с другими методами позволит распутать сложнейшую проблему метаморфизма с позиций современных требований: реконструкцию первично-осадочного или первично-магматического происхождения пород, роль различных факторов в процессах метаморфизма - погружений, стресса, регионального действия глубинных флюидов в условиях высокой проницаемости пород и наложенных гидротермальных преобразований. Важность и перспективность подобного эволюционно-кристаллохимического подхода очевидна.

Петрологи-метаморфисты при изучении метаморфических пород имеют дело обычно с уже "готовыми" системами. Весь предшествующий путь достижения этого состояния ими, как правило, не рассматривается, он находится за пределами так называемой кинетической границы метаморфизма (Добрецов и др., 1972, 1974).

Новые выводы об изохимическом характере метаморфизма (Сидоренко, Лунева, 1972; Ферхуген и др., 1972; Добрецов и др., 1974) делают сейчас особенно значимым выяснение предьстории метаморфических пород. Еще до достижения кинетической границы, вслед за которой появляются индексо-минералы, обозначающие определенную фацию (или субфацию) регионального метаморфизма, породы проходят важный этап регионального эпигенетического развития, в котором есть свои индекс-минералы, однако идентификация их осуществляется не на петрографическом уровне (макро- и микроскопическом), а на более тонком кристаллохимическом уровне, раскрывающем механизм динамики постепенных превращений минералов, связанный с изменением  $P-T$  условий.

Результаты такого исследования, проведенного для диоктаэдрических слюд и хлоритов - широко распространенных минералов осадочных, магматических и метаморфических пород, приводятся в статье А.Г. Коссовской и В.А. Дрица (см. статью в наст. сборнике). Оказалось, что направленность кристаллохимических превращений этих минералов сохраняется от собственно осадочных процессов диагенеза и эпигенеза вплоть до глубокого метаморфизма. Хлориты, помимо этого, могут служить выразительными индикаторами первичного генезиса пара-ортопород.

Задачей будущих исследований является распространение этого нового эволюционно-кристаллохимического подхода не только на слоистые силикаты, свойственные главным образом породам зеленосланцевой ступени метаморфизма, но и на минералы с цепочечными и ленточными структурами - амфиболы и пироксены, типичные для амфиболитовой фации. Недавно экспериментально доказана возможность существования промежуточных структурных форм между слоистыми, цепочечными и ленточными силикатами (Дриц и др., 1974). Есть все основания предполагать, что кристаллохимия минералов прогрессивного ряда метаморфизма: хлорит  $\rightarrow$  амфибол  $\rightarrow$  пироксен будет отличаться от обратной ретроградной линии пироксен  $\rightarrow$  амфибол  $\rightarrow$  хлорит. Такое исследование, поставленное на геологически ясных объектах-сериях первично-осадочных и первично-магматических метаморфизованных пород, не только внесет существенный вклад в проблему диагностики пара- и ортопород, но и окажется очень важным для понимания самого механизма прогрессивного и ретроградного метаморфизма.

Данный вопрос приобретает сейчас особенную актуальность в связи с новой проблемой ретроградного океанического метаморфизма (см. статью А.Г. Коссовской, В.Д. Шутова в наст. сборнике).

Эволюционный подход к изучению метаморфических пород позволит, вероятно, также сильно упростить принцип выделения метаморфических субфаций и минеральных ассоциаций, характеризующих определенные ступени регионального метаморфизма, и уточнить значимость индексо-минералов для определенных типов метаморфизма. Например, появление такого важного и типичного индексо-минерала, как дистен, будет в первую очередь характеризовать не  $P-T$  условия, для которых он в основном использовался, а первичный состав пород, подвергавшихся метаморфизму. Дистен может похвастаться при региональном метаморфизме только в "чистых" Al-Si породах (кварцевых песчаниках с каолинитовым цементом и глинами того же состава), продолжая эпигенетический ряд каолинит  $\rightarrow$  диккит  $\rightarrow$  пирофиллит  $\rightarrow$  дистен (Коссовская, Шутов, 1963; Шутов и др., 1966). При полиминеральном составе первично-осадочных пород присутствие любых компонентов (Fe, Mg, Na, K) привело бы еще на ранних стадиях процесса эпигенеза к формированию слюд или хлоритов, в зависимости от химизма присутствующих компонентов. С этой точки зрения представляет

интерес изучение предьистории формирования своеобразных так называемых белых сланцев, недавно обнаруженных в ряде районов, пород, состоящих из необычного сочетания талька и кианита и характеризующих фацию метаморфизма высоких давлений (более 10 кбар) (Schreyer, 1973).

В круг индикаторных минералов эпигенеза – глубокого метаморфизма могут быть сейчас, помимо алюмосиликатных минералов, включены кварц и органическое вещество. Весьма перспективным является изучение эволюции кварца – породообразующего компонента многих осадочных и метаморфических пород. И.М.Симановичу (см. статью в наст. сборнике) удалось проследить особенности изменения структурных дислокаций в кварце начиная от ранних этапов эпигенеза вплоть до амфиболитовой фации.

Давние и хорошо известные сведения о высокой реакционности органики, способной отмечать определенные термодинамические уровни эпигенетических и начально-метаморфических стадий изменения пород, дополнены сейчас новыми материалами об изменениях кристаллической структуры графита для разных типов и разных уровней метаморфизма (Блюман и др., 1972). Установлено, что графит в породах низших стадий метаморфизма характеризуется трехмерной неупорядоченной структурой. По мере нарастания метаморфизма наблюдается постепенное упорядочивание структуры вплоть до появления полностью упорядоченного графита в породах амфиболитовой и гранулитовой фаций. Графит в породах, подвергшихся контактному метаморфизму, характеризуется двухмерной неупорядоченной структурой. Индикаторное значение графита при метаморфизме и подробная история его кристаллохимических преобразований от зеленосланцевой до силлиманитовой зон исследованы недавно Г.А.Кейльманом и С.Г.Паняк (1974) и С.Грейем (Grew, 1974). Важная информация, позволяющая выявить тончайшие особенности преобразования органического вещества при метаморфизме и вскрыть первичную биогенную природу углеродистого вещества в глубоко метаморфизованных породах, получена с помощью комплекса современных методов электронной микроскопии (см. статьи А.В.Сидоренко и др., а также И.П.Хаджи, С.С.Горохова в наст. сборнике).

IV. Проблема офиолитовых комплексов континентов и океанов.

Эта новая и очень актуальная проблема становится в предстоящие годы одним из объектов Международной программы геологической корреляции ЮНЕСКО. Данная проблема является одной из кардинальных в современной теоретической геологии. Решение ее может дать ответ на вопросы происхождения океанов и общей направленности развития земной коры на протяжении существования нашей планеты. Изучение офиолитов континентов и океанов проводится сейчас почти исключительно в тектоническом, петрологическом и геохимическом аспектах.

Вопрос о сходстве и различиях континентальных и океанических офиолитов решается главным образом в геохимическом плане, на основании анализа ассоциаций микроэлементов. Можно уверенно ожидать, что эволюционно-кристаллохимический подход к исследованию "вторичных" и автометасоматических минералов (слоистых и цепочечных силикатов, цеолитов), сопровождающих процессы серпентинизации и других вторичных изменений ультраосновных и основных пород офиолитовых комплексов, может дать важную информацию об обстановках сложной истории формирования и преобразования пород офиолитовых ассоциаций и нащупать особенности, характеризующие офиолиты складчатых поясов континентов, островных дуг и срединно-океанических хребтов. Такая программа исследований должна быть, естественно, разработана совместными усилиями тектонистов, петрологов, геохимиков и минералогов, специализирующихся на кристаллохимических исследованиях слоистых и цепочечных водных силикатов, цеолитов и других новообразованных минералов. Комплекс этих минералов в классической петрологии обычно рассматривается как "загрязняющий" и "осложняющий" фактор, скрывающий истинную природу магматических пород. В то же время парагенезы новообразованных автометасоматических ми-

нералов с основными минералами "костяка" пород должны нести важнейшую информацию о различных геотектонических обстановках формирования и изменения магматических пород.

\* \* \*

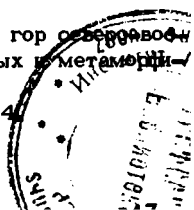
Проблемы и примеры, рассмотренные в статье, далеко не исчерпывают, разумеется, всех возможностей использования кристаллохимических особенностей минералов для решения генетических проблем современной литологии и геологии. Они скорее только намечают пути развития этого нового направления.

Однако материалы, приведенные в данном сборнике, достаточно ясно иллюстрируют, насколько четко различные геологические процессы и обстановки, связанные с определенными физико-химическими и термодинамическими условиями, могут запечатлеваться в кристаллохимических характеристиках индикаторных минералов.

Возможность рассматривать геологические процессы, в частности процессы диагенеза, эпигенеза и метаморфизма на эволюционно-кристаллохимическом уровне по специфике "атомных конструкций" определенных минералов, позволяет сопоставить этот подход в геологии с принципами изучения эволюции генетического материала в молекулярной биологии и выделить данное направление под названием геокристаллохимии. Важнейшей задачей сегодняшнего дня является продолжение работ по установлению кристаллохимических особенностей определенных индикаторных минералов, связанных с типовыми геологическими системами или своего рода генетическими моделями.

#### Литература

- Блюман Б.А., Дьяконов Ю.С., Красавина Т.П. Изменение структурного состояния графита при прогрессивном региональном метаморфизме. - Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 5.
- Бродская Н.Г. Роль вулканизма в образовании фосфоритов. - Труды ГИН АН СССР, 1974, вып. 258.
- Винклер Г. Генезис метаморфических пород. М., "Мир", 1969.
- Дзоценидзе Г.С. Влияние вулканизма на образование осадков. М., "Недра", 1965.
- Дзоценидзе Г.С. Роль вулканизма в образовании осадочных пород и руд. М., "Недра", 1969.
- Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Хлестов В.В. Фашии регионального метаморфизма умеренных давлений. М., "Недра", 1972.
- Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Соболев Н.В., Хлестов В.В. Фашии регионального метаморфизма высоких давлений. М., "Недра", 1974.
- Дриц В.А., Гончаров Ю.И., Александрова В.А. О новом типе ленточных силикатов. - Кристаллография, 1974, № 4.
- Кейльман Г.А., Паняк С.Г. Графит - индикатор температурных условий регионального метаморфизма. - Труды Свердл. горн. ин-та, 1974, вып. 108.
- Коссовская А.Г. Генетические типы цеолитов стратифицированных отложений. - Литол. и полезн. ископ., 1975, № 2.
- Коссовская А.Г., Гушина Е.Б., Дриц В.А., Дмитрик А.Л., Ломова О.С. Минералогия мезо-кайнозойских отложений Атлантического океана по материалам рейса 2 "Гломар Челленджер". - Литол. и полезн. ископ., 1975, № 6.
- Коссовская А.Г., Муравьев В.И. О тождестве океанических и платформенных цеолит-кристобалитовых пород. - Докл. АН СССР, 1975, т.223, № 4.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Фашии регионального эпигенеза и метагенеза. - Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 7.
- Лисицина Н.А., Дворецкая О.А. Литологический профиль через Северо-Западную котловину Тихого океана. - Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4.
- Метьюз Д.Х. Измененные базальты банки Суодлоу и Западных подводных гор северной части Атлантического океана. - В кн. "Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана". М., Мир", 1973.
- Муравьев В.И. О генезисе опок. - Литол. и полезн. ископ., 1973, № 4.



- Муравьев В.И. О глинообразовании в океанических осадках в юго-западной части Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1974, № 5.
- Ратеев М.А. Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. – Труды ГИН АН СССР, 1964, вып. 112.
- Репечка М.А. Пепловые прослои в донных отложениях Японского моря в северо-западной части Тихого океана. – В сб. "Океанологические исследования". М., "Наука", 1973.
- Сендеров Е.Е., Хитаров П.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., "Наука", 1970.
- Сидоренко А.Е., Лунева О.И. О фациях регионального метаморфизма и исходном составе пород. – Сов. геол., 1972, № 6.
- Скорнякова Н.С., Мурдмаа И.О. Литолого-фашиальные типы глубоководных пелагических (красных) глин Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1968, № 6.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза, т. 1-3. М., Изд-во АН СССР, 1960-1962.
- Ферхуген Дж., Тернер Ф., Вейс Л., Вархавтинг К., Файф У. Земля. Введение в общую геологию, т. 2. М., "Мир", 1974.
- Шутов В.Д., Александрова В.А., Лосиевская С.А. Генетическая интерпретация полиморфных модификаций каолинита в осадочных породах. – В кн. "Физические методы исследования минералов пород". М., "Наука", 1966.
- Шутов В.Д., Кац М.Я., Дриц В.А., Соколова А.Л. О генезисе глауконита. – В кн. "Тезисы докладов X пленума по изучению и использованию глин". Тюмень, 1973.
- Эпигенез и его минеральные индикаторы. – Труды ГИН АН СССР, 1971. вып. 221.
- Arrenius G.O.S. Pelagic sediments. – The sea, 1963, v. 3.
- Banks H.H. Iron-rich saponite: additional data on samples dredged from the Middle Atlantic Ridge latitude. – Smithsonian Contrib, Earth Sci., 1972, v. 9.
- Bischoff I.A. A ferrous nontronite from the Red Sea Geothermal system. – Clays and Clay Minerals, 1972, v. 20, N 4.
- Bonatti E. Zeolites in Pacific pelagic sediments. – Trans. N.Y. Acad. Sci., ser. II, 1963, v. 25.
- Bonatti E., Joensun O. Palygorskite from Atlantic deep sea sediments. – Amer. Mineralogist, 1968, v. 53.
- Böström K. The origin and fate of ferromanganous active ridge sediments. – Stockholm Contrib. Geol., 1972-1973, v. 27.
- Coombs D.S., Ellis A.J., Fyfe W.S., Taylor A.M. The zeolite facies with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. – Geochim. Acta, 1959, v. 17.
- Engel A.E.G., Engel C.G., Havens R.Z. Chemical characteristics of oceanic basalts and the upper mantle. – Bull. Geol. Soc. America, 1965, v. 76.
- Ewing S., Windisch C., Ewing M. Correlation of horisont A with Joides bore-hole results. – J. Geophys. Res., 1970, v. 75, N 29.
- Gibson T.G., Towe K.M. Eocene volcanism and the origin of horisont A. – Science, 1971, v. 172, N 3972.
- Grew E.S. Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. – J. Geol., 1974, v. 82, N 1.
- Hathaway J.C., Sachs P.L. Sepiolite and clinoptilolite from the Middle Atlantic Ridge. – Amer. Mineralogist, 1965, v. 50.
- Kossowskaya A.G. Genetic association of sedimentary zeolites in the Soviet Union. – III Internat. Conf. Molecular. Sieves, Wash. 1973, Advanc. Chem. Ser., v. 121.
- Miller A.R., Desmore Z., Degens E.T., Hathaway J.C., Manheim F.T., McFarlin P.F., Pocklington R., Jockella A. Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea. – Geochim. et cosmochim. acta, 1966, v. 30.
- Miyashiro A. Evolution of metamorphic belts. – J. Petrol., 1961, v. 2.
- Peterson M.N.A., Edgar N.T., von der Borch P.A., Rex R.W. – Initial Reports Deep Sea Drilling project, 1970, v. II.
- Rex R.W. Authigenic silicates formed from basaltic glass by more than 60 million years, contact with sea water, Sylvania guyot, Marshall Islands. – Clays and Clay Minerals, Proc. Nat. Conf., 1967, v. 15.
- Schreyer V. Whiteschist: A high pressure rock and its geologic significance. – J. Geol., 1973, v. 81, N 6.
- Thompson G. Chemical study of the low temperature interaction of sea water in oceanic igneous rocks. – Trans. Amer. Geophys. Union, 1973, v. 54, N 1.

## МИНЕРАЛЬНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ГЕОТЕКТОНИЧЕСКИХ ТИПОВ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭПИГЕНЕЗА И ЕГО СОПРЯЖЕНИЕ С МЕТАМОРФИЗМОМ НА КОНТИНЕНТАХ И В ОКЕАНАХ

### Постановка вопроса

Огромный объем исследований по эпигенетическому преобразованию осадочных пород, проводившихся в последние полтора десятилетия как у нас так и за рубежом, показал геологическую масштабность этого явления, ставящего его по значимости на одну ступень с региональным метаморфизмом.

Сейчас стало общепризнанным, что между региональным эпигенезом и метаморфизмом орогенных поясов, представленном фациями Харкера и Эскола, существует постепенный переход (Коссовская, Шутов 1971; Добрецов и др., 1974). Однако сами фундаментальные представления о метаморфизме в течение последних лет испытали существенные изменения. Сущность их заключается в том, что вместо одного ряда фаций классического метаморфизма стали выделяться разные типы регионального метаморфизма, определяющиеся разными термобарическими условиями и воплощающиеся в специфических сериях минеральных фаций.

А. Миасиро (Miyashiro, 1961) открыл существование спаренных поясов метаморфизма, приуроченных к островным дугам — современным геосинклинальным системам, развитым над уходящими под континенты поверхностями Беньофа. Метаморфизм в спаренных поясах осуществляется в контрастных термодинамических условиях. Во внутреннем, приконтинентальном, поясе имеют место высокие значения теплового потока, обуславливающие метаморфические преобразования пород в условиях высоких температур и низких давлений. Во внешнем, приокеаническом, поясе метаморфизм осуществляется в условиях пододвигания мощных серий осадков глубоководных желобов под континентальную кору и характеризуется высокими давлениями и низкими температурами.

Очевидно, что установленные контрастные геологические и термодинамические обстановки проявляются не только в разном метаморфическом преобразовании пород, но должны характеризоваться и разными типами регионального эпигенеза, отражающего менее глубокие изменения. Важно подчеркнуть, что характер и направленность термодинамических условий, при определенном типе геологических обстановок, могут быть установлены в кристаллохимических особенностях минералов-индикаторов и в минеральных ассоциациях в зонах эпигенеза на самых начальных стадиях общего преобразования пород, там, где метаморфисты видят породы, еще не затронутые процессами метаморфизма.

Как известно, зоны регионального эпигенеза в мощных терригенных толщах орогенных поясов (Верхоянье, Альпы и др.) поддаются уверенному картированию, отражающему специфику геологического строения и историю развития регионов. Применение аналогичного картирования в пределах островных дуг и активных окраин континентов должно помочь установить характер геотектонического режима на самых ранних этапах его проявления, еще не фиксирующегося в типичных индекс-минералах регионального метаморфизма (таких, например, как андалузит высокотемпературного метаморфизма или глаукофан низкотемпературного).

Особняком стоит новая проблема исследования эпигенеза океанических осадков, сделавшаяся доступной благодаря материалам глубоководного бурения "Гломар Челленджер". Совершенно специфичным является вопрос о взаимоотношении и сопряжении осадочных образований 1-го слоя с метаморфизованными магматическими породами дна океана. Изучение метаморфизма океанического дна является сегодняшней проблемой петрологов.

Таким образом, современный этап развития геологии требует классификации и описания типов регионального эпигенеза и характеризующих их мине-

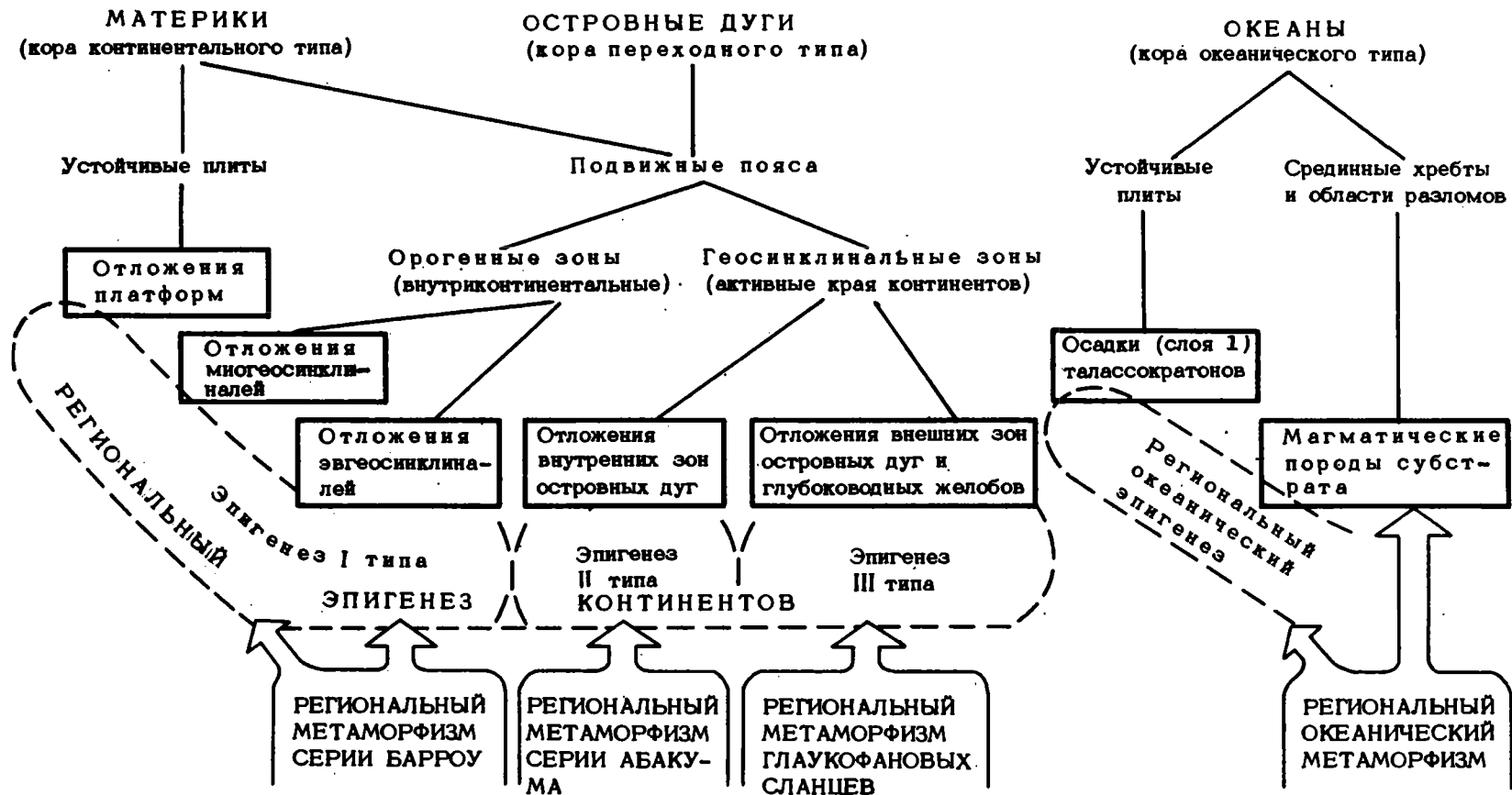


Рис. 1. Общая классификация геотектонических типов регионального эпигенеза



ральных индикаторов, охватывающих все многообразие постседиментационных преобразований пород в различных геотектонических структурах земной коры. Комплекс этих преобразований нужно рассматривать как важнейший этап изменения пород, предшествующий или "наращиваемый" метаморфизмом.

Первая схема общей классификации геотектонических типов эпигенеза дана на рис. 1.

## Региональный эпигенез на континентах

I тип. Региональный эпигенез в областях с корой континентального типа, смыкающийся с региональным метаморфизмом типа Барроу.

Данный тип эпигенеза изучен многочисленными исследователями очень хорошо. Он протекает в породах стратифицированных отложений при погружении и стрессовых напряжениях в условиях геотермического градиента от 15 до 20 град/км и давлениях до 4–5 кбар.

Особенности переработки различных петрографических типов терригенных пород в разных термодинамических условиях регионального эпигенеза нашли свое выражение в выделении фаций и зон регионального эпигенеза. Каждая из них характеризовалась определенной ассоциацией новообразованных минералов, а индекс-минералами служили обычно глинистые минералы – высокодисперсные слоистые силикаты – очень чуткие индикаторы самых различных геологических обстановок (Коссовская, Шутов, 1955, 1963, 1971).

Эпигенетические преобразования в осадочном чехле платформенных областей характеризуются присутствием только двух первых зон эпигенеза, возникновение которых определяется глубиной погружения и длительностью воздействия вертикальной нагрузки. Специфика платформенного эпигенеза находит выражение в характерных преобразованиях в песчаниках с интенсивным развитием микростиллолитизации и вертикальной гравитационной коррозии зерен (Копелдиович, 1965).

В миогеосинклинальных областях процесс регионального эпигенеза приводит к постепенному стиранию специфики первичного петрографического состава полимиктовых пород. На уровне IV зоны эпигенеза (рис. 2) появляется хлорит–мусковит–стильпомелановая ассоциация фации зеленых сланцев, формирующаяся за счет постепенного преобразования собственно терригенных пород. Образование биотита в нижней зоне фации зеленых сланцев, сменяющегося ставролитом, который появляется при погружениях свыше 20 км и знаменует начало амфиболитовой фации, фиксирует всю гамму постепенных переходов терригенных пород в метаморфические образования серии Барроу<sup>1</sup>.

В породах, в которых присутствовал свежий алюмосиликатный обломочный материал (Са–Na плагиоклазы, вулканическое стекло), эпигенез проявляется в несколько других минеральных ассоциациях. В частности, развивается цеолитовая фация, сменяющаяся пренит–хлоритовой, а на уровне зеленосланцевых изменений обычно в альбит–хлорит–мусковитовой ассоциации появляется эпидот.

В эвгеосинклинальных областях с широким распространением вулканогенно–осадочных пород набор типичных эпигенетических ассоциаций еще больше усложняется. Цеолитовая фация делается обязательным членом пород, испытавших начальную стадию изменения (см. рис. 2). При движении вниз по разрезу появляются ассоциации минералов, в которых, помимо пренита и хло-

<sup>1</sup> Классическим примером полного набора зон регионального эпигенеза терригенных пород с переходом в метаморфические образования, вплоть до появления биотитовой и ставролитовой зон, является Верхоянье, где эпигенетическая зональность была впервые установлена в 1955 г. (Коссовская, Шутов, 1955), а биотитовые и ставролитовые породы обнаружены недавно (Андрянов, 1973).

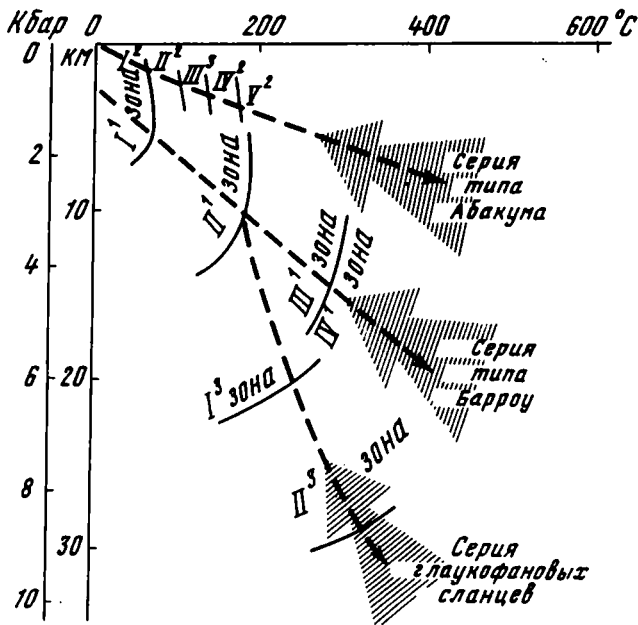


Рис. 2. Типы регионального эпигенеза и их сопряжение с соответствующими сериями метаморфизма

$I'$  -  $IV'$  - первый тип регионального эпигенеза с нормальным геотермическим градиентом (10-20 град/км):  $I'$  - зона, соответствующая фациям обломочного вещества унаследованного состава,  $II'$  - зона, соответствующая гидрослюдисто-хлоритовой и ломонитовой фациям глубинного эпигенеза,  $III'$  - зона, соответствующая серицит-хлоритовой и пренит-пумпеллиитовой фациям раннего метабенеза,  $IV'$  - зона, соответствующая мусковит-эпидот-стильпномелановой фации позднего метабенеза;  $I^2$  -  $V^2$  - второй тип регионального эпигенеза с повышенным геотермическим градиентом (20-35 град/км):  $I^2$  - зона неизменного вулканического стекла и монтмориллонита,  $II^2$  - зона гейландита ( $Na \rightarrow Ca$ -клиноптилолита), иногда с морденитом и анальцимом, а также монтмориллонитом и смешанослойными образованиями монтмориллонит-хлоритового состава,  $III^2$  - зона ломонита с корренситом и подвижными хлоритами,  $IV^2$  - зона пренит-пумпеллиитовая, в которой постепенно исчезает подвижный хлорит,  $V^2$  - зона эпидота и хлорита;  $I^3$  -  $II^3$  - третий тип регионального эпигенеза с пониженным геотермическим градиентом (<10 град/км):  $I^3$  - зона лавсонит-альбитовая;  $II^3$  - зона лавсонит-глаукофановая

рита, присутствует пумпеллиит, сменяющийся ниже массовым развитием эпидота и актинолита.

Таким образом, породы зеленосланцевой и верхов амфиболитовой фации, отличающиеся по химизму и парагенезам минералов (Винклер, 1969), несут в себе как бы "закодированную" информацию о первичном составе осадочных пород и о геотектонических условиях, в которых осуществлялось их преобразование в метаморфические комплексы.

II тип. Региональный эпигенез в областях окраинных зон континентов с высокими значениями теплового поля, смыкающийся с региональным метаморфизмом типа фаций Абакума. В областях с высокими значениями геотермического градиента, превышающими 20-30 град/км, а иногда достигающими 40 град/км, приуроченных к активным участкам земной коры с широким развитием стратифицированных вулканогенно-осадочных образований, совокупная мощность всех зон эпигенеза претерпевает значительные сокращения, и в соответствии с

этим переход в зеленосланцевую фацию осуществляется на глубине 2500–5000 м. Особенно подробно эпигенез этого типа описан в последние годы в Японии.

Зональность эпигенетических преобразований фиксируется по цеолитам и глинистым минералам. Хотя вариации петрографического состава исходных пород определяют некоторые отличия в индикаторных минералах зон эпигенеза, выделяемых в отдельных районах разными авторами (Utada, 1970; Jijima, Utada, 1971; Honda, 1971; Kizaki, 1971; и др.), обобщенная схема зональности проявляется исключительно четко и имеет следующий вид: 1) зона вулканического стекла и монтмориллонита; 2) зона гейландита Na–Ca (клиноптилолита), иногда с морденитом, анальцимом, монтмориллонитом и смешанослойными минералами хлорит–монтмориллонитового состава; 3) зона ломонти-та с корренситом и подвижными хлоритами; 4) зона пренит–пумпеллиита, в которой постепенно исчезают подвижные хлориты, и 5) зона эпидота и хлорита. Сопряжение цеолитовых зон с пренитовой и эпидотовой детально изучено и закартировано в пределах формации зеленых туфов в районе Канто (Kizaki, 1971), в районе Яманаки, префектура Исикава (Kimbara, Sudo, 1973), в ряде других районов.

Бросается в глаза близость состава индикаторных минералов, характеризующих определенные зоны описываемых областей с высоким геотермальным режимом, к ассоциациям индикаторных минералов зон нормального эпигенеза. Подобно последним они легко картируются в пределах неогеновых, палеогеновых, иногда меловых вулканогенно–осадочных комплексов Тихоокеанского побережья, отражая структуры и историю развития определенных геологических площадей, что уверенно подчеркивает региональный характер эпигенеза этого типа. Нижняя зона эпигенеза непосредственно смыкается с метаморфическими сериями типа Абакума, выделенных на Японских островах Миасиро (Miachiro, 1961). Важно подчеркнуть, что в последовательности метаморфических зон фация амфиболитов, формирующаяся, как известно, при температуре около 700°С, появляется на глубинах порядка 8 км. Высокие температуры при низких давлениях обусловили специфический характер сопряжения эпигенетически преобразованных пород в собственно метаморфические. Это своеобразие выражается особенно явственно в минералогии фации зеленых сланцев, в которых отсутствует стильпномелан, а биотит появляется в самых верхних горизонтах, как бы подчеркивая этим промежуточный характер фаций Абакума между классическими фациями динамотермального и термального метаморфизма.

III тип. Региональный эпигенез тектонически активных окраин континентов с аномально высокими давлениями и низкими температурами (области крупных надвиговых зон) и его смыкание с метаморфическими фациями типа глаукофановых сланцев.

Третьим типом регионального эпигенеза являются еще очень мало геологически изученные преобразования, проходящие в областях с аномально высокими давлениями до 5–10 кбар при относительно низких температурах. Речь идет о сериях вулканогенно–осадочных пород, развитых в областях с крупной надвиговой тектоникой, испытавших своеобразные минералогические преобразования, приводящие к появлению лавсонит–глаукофановой ассоциации.

Как известно, Миасиро (1961) на примере Японских островов установил, что метаморфические пояса часто имеют сдвоенный характер. Ближе к континенту прослеживается зона высокотемпературной фации типа Абакума, к которой со стороны океана примыкает зона глаукофаносодержащих пород, метаморфизованных в условиях низких температур и высоких давлений. Позднее было установлено, что эти сдвоенные пояса метаморфизма очень характерны для активных окраинных областей всего Тихоокеанского кольца (Добрецов и др., 1970, 1974; Маракушев и др., 1971; Марков, 1970, 1973).

Как правило, в глаукофановых комплексах выделяются две минералогические зоны, отражающие последовательное нарастание степени преобразования пород: лавсонит–альбитовая зона и лавсонит–глаукофановая. Лавсонит–альбитовая зо-

на обычно следует за ломонитовой, а в единичных случаях даже замещает ее, следуя непосредственно за гейландитовой ассоциацией (McKee, 1962). Данному автору, а также Бейли и др. (Bailey et al., 1964) удалось закартировать лавсонитовую и глаукофановую зоны, оконтуривающие крупные надвиговые пластины в области развития граувакк францисканской формации. В близких геологических ситуациях закартированы зоны развития палеозойских и мезозойских глаукофановых сланцев в пределах Западно-Коряжской складчатой системы (Добрецов и др., 1970, 1974).

Следует отметить, что парагенезы минералов, в частности слоистых силикатов, соответствующие породам, испытавшим глаукофановый метаморфизм, практически не изучены. Почти не известны кристаллохимические особенности ассоциирующих с лавсонитом и глаукофаном магниево-железистых диоктаэдрических слюд — фенгитов, Na-слюд парагонитов, хлоритов, а также особенности структурных преобразований этих важных индикаторных минералов при переходе от слабо измененных пород к породам глаукофанового комплекса. Слюды в породах, метаморфизованных в условиях высоких давлений и низких температур, мало привлекали внимание исследователей. Это связано с тем, что подобные минералы, как правило, не получают широкого развития в вулканогенных породах щелочноземельного ряда, характерных для островных дуг, служивших основным материалом для формирования пород в начале цеолитовой, а далее лавсонит-глаукофановой серий. Слюдистые минералы появляются обычно в случае присутствия терригенного материала. С этой точки зрения представляется большой интерес изучение сопряжения некоторых терригенных комплексов, содержащих фенгитовые и парагонитовые слюды с глаукофановыми сланцами. Не исключено, что кристаллохимические особенности всего ряда минералов глаукофанового метаморфизма в терригенной фации будут иметь свою специфику.

Очевидно, что исследование цеолитовой фации представляет сейчас одну из важнейших задач проблемы эпигенеза вулканогенных комплексов поясов спаренного метаморфизма. На уровне ломонитовой зоны происходит дивергенция минеральных парагенезов цеолитовой фации. Ветвь высокотемпературного эпигенеза — метаморфизма воплощается в зонах пренита-пумпеллиита и далее эпидота и актинолита фации зеленых сланцев. Ветвь метаморфизма низких температур и высоких давлений находит свое воплощение в формировании комплексов фации голубых глаукофановых сланцев. Эта дивергенция находит экспериментальное обоснование в особенностях поведения ломонита в условиях повышенных давлений и температур, рассмотренных в работах Э.Э. Сендерова и Н.И. Хитарова (1970). Все три описанные типа регионального эпигенеза пород континентов, тесно связанные и "наследуемые" определенными видами метаморфизма, характеризуются двумя общими важнейшими особенностями:

1. Процессы минерального преобразования пород определяются в подавляющем большинстве случаев саморазвитием их первичного исходного вещества, претерпевающего сложные минералогические превращения в различных термодинамических обстановках при изохимическом течении процессов.

2. Все процессы эпигенеза и метаморфизма носят прогрессивный характер и сопровождаются появлением новообразованных минералов с последовательно возрастающей плотностью и уменьшением содержания воды.

### Региональный океанический эпигенез

Проблема эпигенеза океанических осадков пока в литературе почти не освещалась. В последние два года появилось только несколько работ, посвященных преобразованию кремней и карбонатных осадков, на которых мы остановимся ниже. Данная проблема сделалась актуальной и доступной сейчас в связи с получением ядра многочисленных скважин глубоководного бурения "Гло-

мар Челленджер", вскрывших донные океанические осадки третичного и мелового возраста на глубинах до одного километра.

Подчеркнем, что решение проблемы постседиментационных преобразований океанических осадков связано, прежде всего, с выяснением особенностей формирования состава глинистого вещества как на ранних этапах осадкообразования, так и на стадиях его дальнейшего изменения. Это определяется тем, что, во-первых, глинистый материал играет огромную роль в современных и древних океанических осадках, как в виде собственно глинистых пород, так и составной части органических карбонатных и кремнистых илов, а во-вторых, тем, что, как известно, именно глинистые минералы, так же как и цеолиты, широко распространенные в океанических глинах, являются очень чувствительными индикаторами разных термодинамических и физико-химических условий окружающей среды.

Выяснение особенностей минералообразования регионально распространенного глинистого вещества должно составить необходимый и обязательный фон для понимания генезиса других специфических океанических аутигенных образований, в частности железо-марганцевых конкреций и корок, так же как и других типов рудных концентраций. Иными словами, именно глинистые минералы могут составить основу для установления типичных минеральных парагенезов океанических силикатных осадков, в которых выявились бы взаимосвязи первичного материала и аутигенных образований, связанных с процессами подводного разложения, вулканической деятельности различного характера, а также влияние глубинных флюидов разного состава и температур. Такое исследование позволит дать вещественное воплощение в виде определенных минералогических систем многим процессам, трактуемым пока в чисто геохимических аспектах, без конкретных минералогических форм. Совокупность установленных явлений, воплощенная в определенных минеральных ассоциациях и прослеженная в разрезах скважин, вскрывших осадки мезо-кайнозойского возраста, позволит выяснить основные черты общего становления и регионально-эпигенетического преобразования первого - осадочного - слоя океанов.

Сказанное выше должно относиться не только к осадочным образованиям первого слоя, но и в существенной степени необходимо для характеристики процессов вторичных преобразований магматических пород, слагающих 2-й и 3-й слои. В метаморфических породах океанического дна очень широким распространением пользуются породы низших ступеней метаморфизма, относящиеся к цеолитовой и зеленосланцевой фациям. По имеющимся сейчас в литературе материалам (Миасиро и др., 1973; Кани, 1973; и др.) весьма значительную роль в измененных базальтах, габбро и других коренных породах играют слоистые силикаты и цеолиты. Уже сейчас можно сказать, что они сильно отличаются от слоистых минералов и цеолитов, являющихся индикаторными минералами данных фаций регионального эпигенеза и начального метаморфизма на континентах. Только детальный парагенетический анализ систем первичных и новообразованных минералов сможет пролить свет на условия формирования ассоциаций, характеризующих тот или иной тип метаморфических превращений коренных пород, выявить специфику процессов метаморфизма в океанах и проследить особенности сопряжения измененных осадков нижних горизонтов первого слоя с преобразованными магматическими породами 2-го слоя. Иными словами, установить характер взаимоотношений процессов океанического эпигенеза и метаморфизма.

Начнем рассмотрение океанического эпигенеза с характеристики начальной стадии формирования глинистого вещества пелагических осадков. Работами последних лет, как по современному пелагическому глинообразованию (Муравьев, 1974; Хворова, 1974), так и по глинистым образованиям мезо-кайнозойских отложений, вскрытых скважинами "Гломар Челленджер", получены важные данные, позволяющие предложить новую модель регионального глинообразования в пелагических осадках океанов (Коссовская и др., 1975). Установлено, что пелагические глины имеют аутигенное происхождение. Основным слагающим их

минералом является специфический железистый монтмориллонит, который можно назвать "океаническим" монтмориллонитом. Характерной особенностью является своеобразная игольчатая форма и крайняя нестойкость минерала, который легко растворяется в кислотах. Часто монтмориллонит содержит некоторую примесь слоев гидрослюда, образующих неупорядоченные смешанослойные структуры с монтмориллонитом. Химический и минералогический состав пелагических глин оказался идентичным продуктом глубинного разложения базальтов. Материалы Д.Х.Мэтьюза (Мэтьюз, 1973), изучившего серию образцов океанических базальтов северо-западной части Атлантического океана, убедительно иллюстрируют, что базальты, испытавшие наиболее глубокое разложение, практически превращены в глиноподобные образования. Д.Х.Мэтьюз называет глиноподобные минералы хлорофеитом или фиброхлоритами; судя по данным рентгеновского изучения — это типичные минералы группы монтмориллонита. Полученные результаты Мэтьюз изображает в виде диаграмм (рис. 3), на которых показывает эволюцию химического преобразования базальтов. Видно, что в процессе последовательного разложения базальта увеличивается содержание  $Fe_2O_3$ , уменьшается  $FeO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и резко возрастает содержание  $K_2O$  и  $H_2O$ . Нанесенные на этот же график собранные авторами данные по химическому составу океанических глин разного возраста из разных литологических типов пород: современных глубоководных глин, силикатной части кремнистых осадков, серых и красных глин плиоцен-эоценового возраста, изученных по материалам скважин 8, 9, 12 рейса 2 (Коссовская и др., 1975), показывают совпадение химического состава конечных продуктов разложения базальтов и глинистого вещества осадков. Вероятно, вполне правомочен вывод о том, что высокая химическая и минералогическая однородность глубоководных океанических глин, представленных главным образом ферримонтмориллонитами, является следствием их образования за счет разложения однородных океанических базальтов.

Изучение мощных разрезов третичных и меловых отложений (мощностью около 800 м) скважины 9 рейса 2 и скважин 259, 261 рейса 27, проведенное авторами, позволило проследить особенности изменения глинистого вещества в своеобразных условиях океанического эпигенеза. Сущность их заключается в появлении при движении сверху вниз по разрезу необычных форм раскристаллизации глинистого вещества, представленного в основном океаническим ферримонтмориллонитом. В образцах глин разреза скважины 9 мощностью около 800 м, отличающихся большой литолого-минералогической однородностью, удается проследить под электронным микроскопом целую гамму преобразований глинистого вещества. На электронно-микроскопических снимках прослеживается ряд переходов от неправильных частиц, состоящих из тончайшего войлокоподобного материала, до великолепно окристаллизованных игольчатых и тонколентовидных образований, часто образующих своеобразные сростки типа метелок (см. статью А.Г.Коссовской в наст. сб., табл. 1).

Следует отметить, что морфология частиц заметно меняется при движении вниз по разрезу и в нижних горизонтах (эоцен-мел; скв. 9 и 259) иголки приобретают более четко ограниченную форму. Это не является следствием гидрослюдизации монтмориллонита, как это можно было ожидать по аналогии с поведением монтмориллонита в разрезах толщ континентов, содержание воды и  $K_2O$  практически остается постоянным как в валовом составе глин, так и во фракции меньше 0,001 мм.

Полученные материалы позволяют впервые наметить особенности минералообразования при океаническом эпигенезе.

В условиях высокого постоянного давления столба океанических вод не происходит быстрого отжимания поровых вод и соответствующего уплотнения глинистых осадков, как это имеет место в мелководных эпиконтинентальных бассейнах. В этих условиях ферримонтмориллонитовые минералы легко раскристаллизовываются, приобретая игольчато-пластинчатые формы, совершенно не свойственные никаким минералам глин и аргиллитов континентов. Подоб-

ные формы имеют иногда гидрослюдистые минералы в поровых участках песчаников разрезов, изученных на континентах, где существовало свободное пространство, благоприятное для свободного роста кристаллов. В океанических глинах зарождение кристаллитов осуществляется в условиях высокой диффузионной проницаемости осадков и реализуется в формировании специфического тиксотропного каркаса, благоприятствующего дальнейшему разрастанию игольчатых индивидуумов ферримонтмориллонита. Образование этого каркаса глинистых осадков определяет очень медленное их уплотнение за счет увеличения размера кристаллитов и появления вместо игольчатых удлиненно-пластинчатых форм и сохранение высокой пористости длительное время и на значительных глубинах. На глубинах от первых десятков до 150–200 м пористость глинистых осадков уменьшается от 90 до 45–50%. В дальнейшем пористость меняется очень мало и составляет 43–40% на глубине около 800 м (скв. 9, рейс 2). Массовое проявление "игольчатой раскристаллизации" глинистого вещества наблюдается обычно также ниже, с 150–200 м. Принципиально другой характер имеет изменение пористости в глинистых осадках третичного и мезозойского возраста на континентах. Энгельгардтом (Von Engelhardt, 1961) было проведено специальное исследование изменения пористости в глинистых отложениях различного возраста и установлена зависимость уменьшения пористости от глубины погружения. По его данным, на глубине около 800 м пористость третичных и мезозойских глин никогда не превышает 20–25%. Очевидно, насколько резко отличаются значения изменения пористости при эпигенезе одновозрастных отложений континентов и океанов.

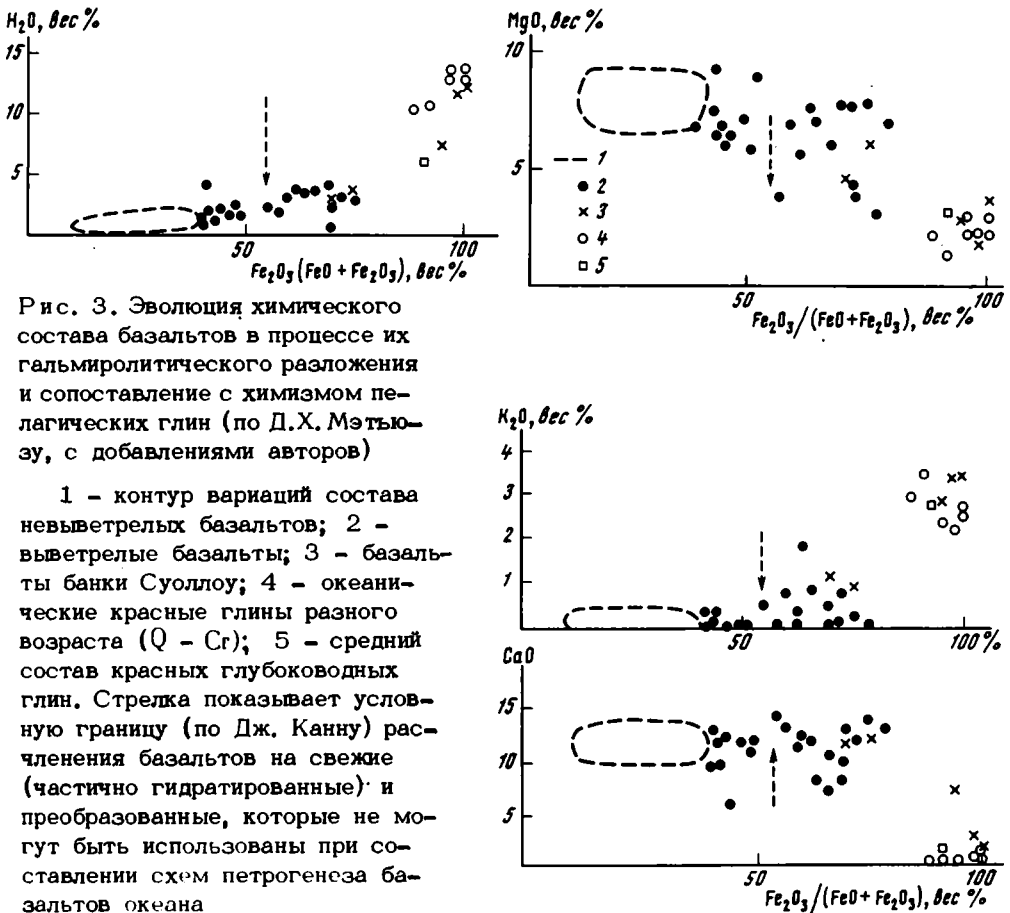


Рис. 3. Эволюция химического состава базальтов в процессе их гальмиролитического разложения и сопоставление с химизмом пелагических глин (по Д.Х. Мэтьюзу, с добавлениями авторов)

1 - контур вариаций состава невыветрелых базальтов; 2 - выветрелые базальты; 3 - базальты банки Суоллоу; 4 - океанические красные глины разного возраста (Q - Cr); 5 - средний состав красных глубоководных глин. Стрелка показывает условную границу (по Дж. Канну) расчленения базальтов на свежие (частично гидратированные) и преобразованные, которые не могут быть использованы при составлении схем петрогенеза базальтов океана

Таким образом, длительное сохранение высокой пористости и сопряженная с этим специфическая раскristаллизация ферримонтмориллонитов является одной из характернейших черт эпигенеза глинистых океанических отложений 1-го слоя.

Второй особенностью эпигенеза океанических осадков является зональное распространение цеолитов; можно говорить о двух вертикальных, стадийных зонах распространения цеолитов, представляющих специфическую цеолитовую фацию океанических осадков (рис. 4). Верхняя зона, охватывающая отложения от современных до миоцена, отличается присутствием филлипсита (K-Na-цеолита), нижняя - от эоцена до мела - клиноптилолита (преимущественно, Ca-Na-K-цеолита). Филлипсит характеризуется низким отношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 2-3$ , что как бы подчеркивает его сродство с измененной палагонитизированной гялокластикой базальтового состава. В клиноптилолитах отношение  $SiO_2/Al_2O_3$  всегда больше 6-7, до 10. Увеличение роли Si может, вероятно, быть связанным с интенсивным поступлением его в баланс аутигенного минералообразования за счет растворения различных твердых фаз кремнезема как биогенного, так и неорганического происхождения. Причины зонального распределения цеолитов в осадках первого слоя требуют дальнейших исследований. Не исключено, что это является не только следствием эпигенетических изменений, но и разного первичного состава цеолитов в эоцен-меловых и миоцен-современных осадках. Образование более "щелочного" филлипсита может быть следствием увеличения роли щелочного вулканизма в послезооценовое время (Коссовская, 1975).

Третья особенность эпигенетического преобразования океанических осадков наглядно воплощается в минеральной и кристаллохимической эволюции минералов групп кремнезема с последовательной перекристаллизацией аморфного биогенного кремнезема в кристобалит и далее в кварц. Пожалуй, этот вопрос из всей проблемы эпигенеза океанических осадков привлек наибольшее внимание исследователей.

Ф.М. Уиверу и Ш.В. Вайсу удалось установить очень раннюю постепенность перехода биогенного опала диатомитов в  $\alpha$ -кристобалит слоистых кремней в плиоценовых осадках плато Кергюлен Южного океана в керне скважин на глубинах всего около 6 м (Weaver, Wise, 1973).

Р. Гринвуд, изучивший 96 образцов кремнистых пород из скважин рейсов 1-4 "Гломар Челленджер", обратил внимание, что процессы силификации идут различным образом в нанпланктоново-фораминиферовых осадках и в кремнисто-глинистых породах (Greenwood, 1973). К тому же заключению пришли Т.А. Дэвис и П.Р. Сапко (Davies, Supko, 1973). По наблюдению всех авторов ряд: опал  $\rightarrow$  кристобалит  $\rightarrow$  мелкозернистый кварц прослеживается достаточно отчетливо. По нашим наблюдениям зональность в распределении различных форм кремнезема отчетливо проявляется в кремнистых породах скважин станции 8 рейса 2. В эоценовых и меловых слоях на глубинах около 250 м наблюдаются интенсивная раскristаллизация и заполнение камер радиолярий микрозернистым халцедоном, сменяющимся в нижележащих горизонтах кварцем; в раковинах радиолярий часто можно наблюдать отчетливые пирамиды роста новообразованного кварца.

Установление возрастных и глубинных границ стадийных зон распространения различных модификаций кремнезема: опала, кристобалита, халцедона и кварца в разных породах разрезов океанических отложений является сейчас актуальной и доступной задачей. Присутствие различных модификаций кремнезема, отчетливо диагностирующихся рентгеноструктурным анализом, может служить хорошим индикатором различных уровней постседиментационных изменений океанических осадков.

В заключение следует рассмотреть вопрос о характере сопряжения осадочных отложений 1-го слоя с измененными, метаморфизованными породами 2-го слоя, иными словами, рассмотреть характер сопряжения океанического эпигенеза и метаморфизма. Конечно, необходимые материалы для изучения этих



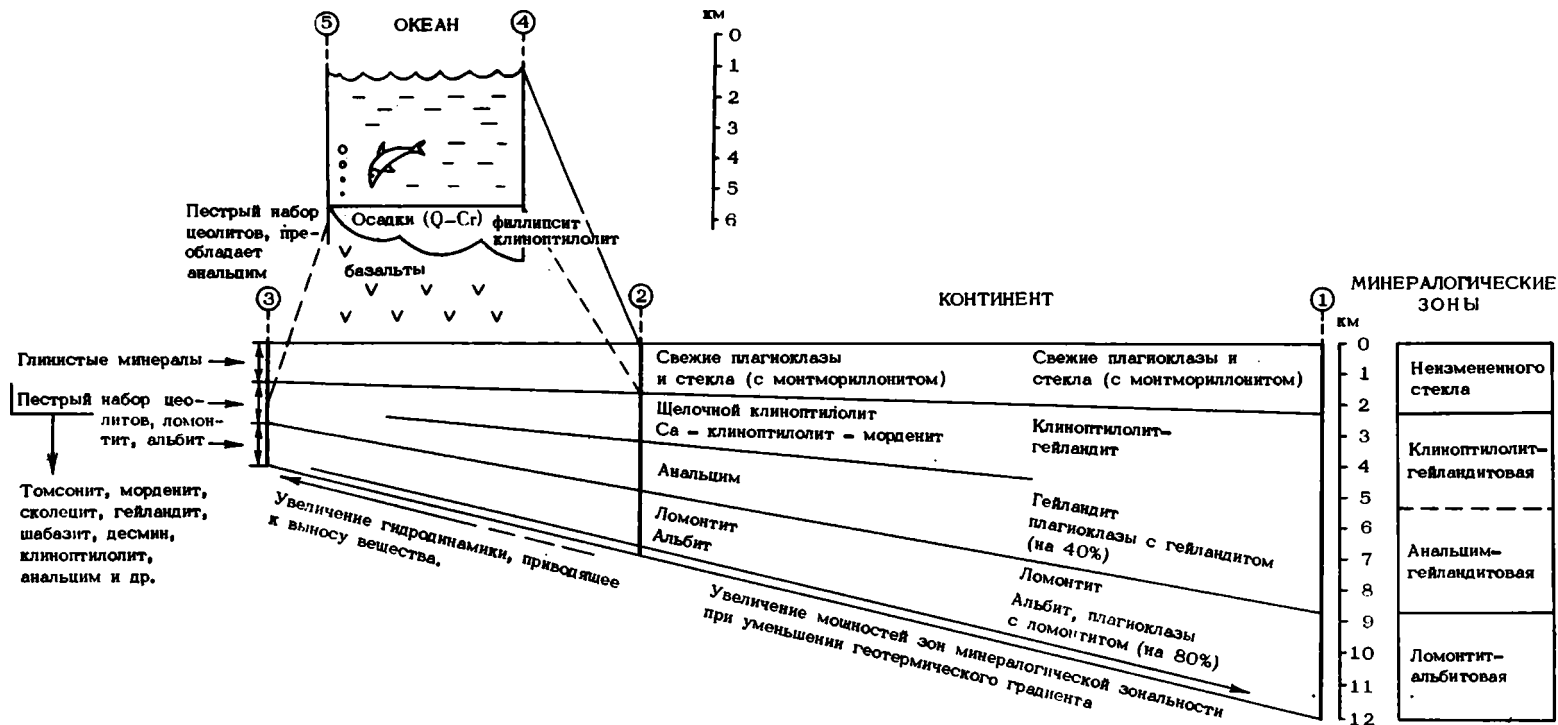


Рис. 4. Схема зональности регионального цеолитообразования на континентах и в океанах

**Континент:** 1 – мощные комплексы терригенных и вулканотерригенных пород мезозоя–палеозоя, измененные процессами регионального эпигенеза в областях с континентальной корой (Верхоянье, Новая Зеландия, Австралия); 2 – вулканогенноосадочные комплексы мезокайнозой активных окраин континентов, измененные процессами регионального эпигенеза (Япония, Коста-Рика и др.); 3 – гидротермальные системы, развитые в неогеновых и современных вулканогенных комплексах в областях с корой переходного типа (Курильские острова, Камчатка и др.).

**Океан:** 4 – пелагические осадки современного и мезокайнозойского возраста, измененные океаническим эпигенезом (Q – миоцен с флиппсидом; эоцен – мел с клиноптилолитом (слой 1)); 5 – метаморфизованные магматические породы океанического субстрата (слой 2,3)

явлений появятся только после получения кернов скважин, прошедших 2-ой слой, однако некоторые предварительные данные имеются уже сейчас.

Драгирование, проведенное в различных районах Срединно-Атлантического и Индийского хребтов, главным образом в пределах зон трансформных разломов, показало широкое распространение метаморфизованных пород. Среди образцов измененных базальтов, долеритов и габбро рядом исследователей были выделены породы, принадлежащие к цеолитовой, зеленосланцевой и амфиболитовой фашиям метаморфизма (Аументо и др., 1973; Каны, 1973; Миасиро и др., 1973). Для совокупности процессов метаморфического преобразования пород океанического субстрата Миасиро предложил термин "метаморфизм океанического дна". По существующим представлениям метаморфизм осуществляется под океаническими хребтами, на небольшой глубине, в условиях высоких температур до 500° (в соответствии с высокими значениями теплового потока под хребтами) и небольших давлений около 1-4 кбар.

В соответствии с современными моделями глобальной тектоники, в результате спрединга, участки новообразованной океанической коры, состоящие из метаморфизованных магматических пород, постепенно удаляются от осевой части хребта, покрываются осадками и составляют, таким образом, 2-й и 3-й слои океанического субстрата. Имеющиеся сведения по метаморфизму океанических пород очень скудные и отрывочны и в наибольшей степени относятся к нижней цеолитовой фашии метаморфизма. Однако даже имеющиеся сведения убедительно свидетельствуют о том, что цеолитовую фашию океанического дна совершенно неправильно отождествлять с цеолитовой фашией регионального эпигенеза - метаморфизма островных дуг и континентов. Ни минералогические ассоциации цеолитов, ни геологическая обстановка и факторы цеолитообразования не допускают такого сопоставления. Хотя вопросы типизации цеолитовых фаший недавно были подробно рассмотрены в работе А.Г. Коссовской (1975), мы коротко остановимся на этой проблеме и в данной статье, ввиду важности установления особенностей цеолитообразования для понимания специфики океанического и континентального метаморфизма (см. рис. 4).

В пределах активных окраин континентов достаточно четко выделяются два типа процессов, ведущих к массовому формированию цеолитов: 1) региональное цеолитообразование, связанное с постепенными погружениями вулканогенно-осадочных пород в более глубокие зоны земной коры, рассмотренное выше, и 2) наложенное гидротермальное цеолитообразование локального характера, обычно наиболее ярко проявляющееся в областях современных геотермальных систем (Петрова, 1970; Набоко, Главатских, 1970).

Как уже выше упоминалось, для цеолитовой фашии регионального эпигенеза - метаморфизма типичны значительные мощности, четкая зональность, выражающаяся в появлении при движении сверху вниз по разрезу все менее гидратированных и более плотных цеолитов, присутствие в определенных зонах только одного "ведущего" цеолита при необязательной и незначительной примеси еще одного, максимум двух цеолитов, абсолютное преобладание Са-цеолитов, в частности ломонтита. Последнее дало основание Г. Винклеру (1969) проводить верхнюю границу цеолитовой фашии по массовому развитию именно этого цеолита, выделяя данный тип метаморфизма под наименованием "метаморфизм погружения". Хотя термин "метаморфизм погружения" нельзя признать удачным, ибо погружения являются неперенным условием не только метаморфизма, но и регионального эпигенеза, даже на его ранних этапах, однако в данном случае этот термин хорошо подчеркивает принципиальные отличия цеолитовой фашии регионального эпигенеза - метаморфизма с протяженностью зон в сотни километров от локальной наложенной цеолитовой минерализации, характерной для геотермальных систем.

Цеолитовые ассоциации гидротермального метаморфизма отличаются многообразием и пестротой состава, отсутствием региональной зональности, ограниченным ореолом распространения. Разнообразнейший состав цеолитов, метасоматически замещающих основные компоненты пород и заполняющих трещины

и поры, отсутствие порядка в смене более гидратированных цеолитов менее гидратированными при движении вниз по разрезу, многократные смены в разрезе одних цеолитов другими отражают сложный характер обстановки цеолитообразования, контролировавшийся составом и температурами гидротермальных растворов, фильтрующихся через тектонически раздробленные породы. В течение существования гидротермальной системы температуры и состав растворов неоднократно менялись, что и обусловило фазовое разнообразие цеолитов и затеушвало возможную первичную температурную зональность в их распределении. Любопытно, что в цеолитовых ассоциациях гидротермального типа также абсолютно доминируют Са-цеолиты и одним из распространеннейших цеолитов является ломонтит, что находится, очевидно, в соответствии с составом "пород-хозяев" в пределах островных дуг, принадлежащих к Са-щелочному ряду.

Цеолитовая фация океанов в какой-то мере напоминает цеолитовую ассоциацию геотермальных систем, но отнюдь не цеолитовую фацию регионального эпигенеза-метаморфизма в ее классическом понимании. С первой их объединяет то, что в обоих случаях процессы цеолитизации носят наложенный характер, связанный с поступлением растворов по разломным зонам. Ассоциации цеолитов океанического метаморфизма отличаются также большим разнообразием и пестротой состава, отражающими нестабильный, неравновесный характер системы. Этим, пожалуй, и ограничивается сходство упомянутых цеолитовых ассоциаций. В отличие от локальных проявлений цеолитообразования в геотермальных системах островных дуг, цеолитовая фация океанического субстрата присутствует в океанической коре по-видимому повсеместно, составляя верхнюю часть 2-го слоя. В составе цеолитов преобладают Na-разности. Основным ведущим цеолитом является анальцим; затем следует натроилит, мезолит, сколещит, томсонит, шабазит, стильбит, ломонтит, гейландит. Последовательность образования цеолитов и характер их распространения пока не изучены, это одна из важнейших задач будущего исследования океанического метаморфизма. Цеолитообразование в океанических магматических породах происходит близко к поверхности, нередко в основании одного лавового потока и осуществляется при сложном взаимодействии порода + глубинные флюиды (?) + морская вода. Очень интересен и принципиален вопрос об источнике Na. Большинство исследователей склонно приписывать привнос Na глубинным флюидам; по мнению авторов, доминирующее значение здесь могла иметь нагретая морская вода, просачивающаяся через тектонически раздробленные породы, и вступающая во взаимодействие с ними. Чрезвычайно большой интерес приобретает сейчас сравнительное изучение анальцимовых пород океанического субстрата и различных анальцимовых габброидов типа тешенитов Грузии, Ловозерского массива, долеритов трапповой формации Сибирской платформы и других.

Как видно из приведенного описания, для цеолитовой фации регионального эпигенеза-метаморфизма можно выделить Са-ломонтитовый тип островных дуг и Na-анальцимово-полифазный тип океанического дна. Соотношение разных типов цеолитовых фаций в океанах, в пределах активных окраин и орогенных поясов континентов показано на рис. 4. О зеленосланцевой фации океанического метаморфизма сведений еще меньше, чем о цеолитовой. Однако материалы, которые приводят Миясиро и его соавторы (1973), Кани (1973) и другие исследователи, говорят о существенных отличиях зеленосланцевой фации океанов и орогенных поясов. Существенные различия проявляются как в текстурах пород - в полном отсутствии сланцеватости, так и в их минеральном составе, в частности широком развитии минералов группы монтмориллонита (смектитов). Эти минералы исключены для пород нормального зеленосланцевого метаморфизма. Еще на уровне нижних зон глубинного эпигенеза они исчезают, преобразуясь в хлориты и слюдистые минералы. Весьма интересным фактом является устойчивость Са-плагиоклазов, также крайне нестойких минералов регионального эпигенеза - раннего метаморфизма на континентах. Очень редко встречается эпидот, не встречен пумпеллит, зато иногда Са-плагиоклазы замещаются мусковитом, наблюдается присутствие новообразованного кварца.

Присутствие мусковита — совсем необычного минерала океанических пород Дж.Канн (1973) объясняет тем, что минеральная система была, по-видимому, открыта для реализации  $K_2O$  из морской воды, подобно тому как это имеет место при подводном выветривании базальтов. А. Миасиро и др. (1973) подчеркивает, что для океанического метаморфизма зеленосланцевая фация может принципиально отличаться от классической зеленосланцевой фации континентов. В зеленосланцевой фации океанических пород присутствует ассоциация Са — плагиоклаз — актинолит — хлорит. Исключительная редкость спилитов среди океанических пород, отсутствие характернейшего процесса альбитизации Са — плагиоклазов, сопровождающихся появлением пренита, пумпеллиита и эпидота, достаточно выразительно подчеркивают резкую специфику океанического зеленосланцевого метаморфизма, при котором отсутствуют процессы спилитизации, столь характерные для диафоритовых (регрессивных) преобразований базальтов орогенных поясов.<sup>1</sup>

Таким образом, океанический метаморфизм является региональным ретроградным процессом, выражающимся в разуплотнении вещества с появлением новообразованных минералов (глинистых минералов, цеолитов) с более "пышными" некомпактными структурами, в состав которых входит много воды, катионы Na и K, способных к обмену при процессах взаимодействия горячий флюид — порода — морская вода. При изучении океанического метаморфизма предстоит еще очень многое сделать, чтобы понять и найти особенности и границы (воплощающиеся в определенных минеральных индикаторах) процессов подводного выветривания, локального воздействия термальных растворов и регионального ретроградного метаморфизма, проходящего под океаническими хребтами.

Заканчивая описание океанического эпигенеза — метаморфизма, следует еще раз подчеркнуть главную особенность их "сопряжения", выражающуюся в том, что силикатные осадки 1-го слоя — глины и цеолиты — являются по существу ничем иным, как продуктами массового подводного выветривания — гальмиролиза — базальтов и представляют как бы крайний член регионального процесса ретроградного преобразования океанических магматических пород через подводный метаморфизм к собственно осадочным образованиям. Направленность эпигенетического преобразования осадков при движении сверху вниз хотя и воплощается в рядах преобразования некоторых минералов (например, опал — кристобалит — кварц), но проявляется в целом крайне слабо. Гораздо сильнее выражена преемственность вещества ретроградной линии преобразования: магматические породы — регионально метаморфизованные породы субстрата — осадки 1-го слоя. Эта направленность дополняется большим или меньшим (региональным) поступлением эксгальзионного материала (Fe, Mn и др.), достигающего максимума в быстро раздвигающихся океанических хребтах.

Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что направленность и характер сопряжения эпигенеза и метаморфизма на континентах и в океанах резко различны. На континентах доминируют процессы гравитационного уплотнения пород, находящие воплощение в прогрессивном характере регионального эпигенеза и продолжающего его метаморфизма, погружения и сжатия, протекающие при изохимическом преобразовании вещества.

Для океанического дна типичен ретроградный тип преобразований вновь возникающей океанической коры; начиная от метаморфизма под океаническими хребтами, протекающего при раздвигании океанического дна, до гальмиролиза. В своей наиболее совершенной форме этот процесс как бы воплощается в формировании осадочного слоя пелагических глин с цеолитами.

<sup>1</sup> По-видимому, наиболее правильное решение проблемы спилитов принадлежит Д.С. Коржинскому, относящему это явление к ранним стадиям метаморфизма, а точнее, по определению И.Л. Добрецова и его соавторов (1972), к региональному эпигенезу базальтов, осуществляющемуся в наземных обстановках.

- Андриянов Н.Г. О взаимоотношении процессов метаморфизма и золоторудной минерализации в Южно-Верхоянском синклинии. – Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 2.
- Андриянов Н.Г. Динамотермальный метаморфизм терригенных пород в западной части Южно-Верхоянского синклиория. – Новости геологии Якутии, 1973, вып. 3.
- Лументо Ф., Ланкаревик Б.Д., Росс Д.И. Геология Срединно-Атлантического хребта (профиль Гудзон, 45° с.ш.). – В кн. "Петрология изверженных и метаморфических пород дна океанов". М., "Мир", 1973.
- Винклер Г. Генезис метаморфических пород. – М., "Мир", 1969.
- Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В., Соболев В.С., Соболев Н.В., Хлестов В.В. Фаши метаморфизма. М., "Недра", 1970.
- Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Хлестов В.В. Фаши регионального метаморфизма умеренных давлений. М., "Недра", 1972.
- Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Соболев Н.В., Хлестов В.В. Фаши регионального метаморфизма высоких давлений. М., "Недра", 1974.
- Кани Дж. Р. Петрология пород основания хребта Палмер в северо-восточной части Атлантического океана. – В кн. "Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана". М., "Мир", 1973.
- Копелиович А.В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. – Труды ГИН АН СССР, 1965, вып. 21.
- Коссовская А.Г. Генетические типы цеолитов стратифицированных отложений. – Литол. и полезн. ископ., 1975, № 2.
- Коссовская А.Г., Гушина Е.С., Ломова О.С., Дриц В.А., Дмитрих А.Л. Минералогия и геохимия мел-кайнозойских отложений Атлантического океана по материалам рейса 2 Гломар Челленджер. – Литол. и полезн. ископ., 1975, № 6.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Зоны эпигенеза в терригенном комплексе мезозойских и верхнепалеозойских отложений Западного Верхоянья. – Докл. АН СССР, 1955, т. 103, № 6.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. О корреляции зон регионального эпигенеза и метакенеза в терригенных и вулканогенных породах. – Докл. АН СССР, 1961, т. 39, № 3.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Фаши регионального эпигенеза и метакенеза. – Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 7.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Проблема эпигенеза. – Труды ГИН АН СССР, 1971, вып. 221.
- Марков М.С. Метаморфические комплексы и их место в развитии островных дуг. – Геотектоника, 1970, № 2.
- Марков М.С. Структурная приуроченность метаморфических комплексов и "базальтовый" слой земной коры островных дуг. Автореф. докт. дисс. М., 1973.
- Маракушев А.А., Миткин М.А., Тарадин И.А. Метаморфизм Тихоокеанского пояса. М., "Наука", 1971.
- Миасиро А. Метаморфизм и связанный с ним магматизм в свете положения тектоники плит. – В сб. "Новая глобальная тектоника". М., "Мир", 1973.
- Миасиро А., Сидо Ф., Юинг М. Метаморфизм в пределах Срединно-Атлантического хребта близ 24° и 30° с.ш. – В кн. "Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана". М., "Мир", 1973.
- Мэтьюз Д.Х. Измененные базальты банки Суоллоу и Западных подводных гор в северо-восточной части Атлантического океана. – В кн. "Петрология изверженных и метаморфогенных пород дна океана". М., "Мир", 1973.
- Муравьев В.И. О глизообразовании в океанических осадках в юго-западной части Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1974, № 5.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф. Гидротермальные минералы Горячего пляжа (остров Кунашир). – В кн. "Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов", М., "Наука", 1970.
- Петрова В.В. Цеолиты Паратунского месторождения. – В кн. "Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов". М., "Наука", 1970.
- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., "Наука", 1970.
- Хворова И.В., Градусов Б. П., Ильинская М.Н. Гялокластиты и некоторые особенности их минерального преобразования. – Литол. и полезн. ископ., 1974, № 3.
- Bailey E.H., Irwin W.P., Jones D.L. Franciscan and related rocks and their significance in the geology of Western. – Bull. Calif. Div. Mines and Geol. Ferry Building, San Francisco, 1964, 183.
- Davies T.A., Supko P.R. Oceanic sediments and their diagenesis. Some examples from deep sea drilling. – J. Sediment. Petrol., 1973, v. 43, N 2.

- Greenwood R. Cristobalite: its relation to chert formation in selected samples from the Deep Sea Drilling Project. — *J. Sediment Petrol.*, 1973, v. 43, N 3.
- Honda S. Some finding on zeolite deposits in Tohoku Japan. — *Abstrs U.S.—Japan Seminar "The Origin and Mineralogy of Sedimentary Zeolites"*, 1971.
- Iijima A., Utada M. Mineralogical study of sedimentary rocks from Japan. — *Abstrs U.S.—Japan Seminar "The Origin and Mineralogy of sedimentary Zeolites"*, 1971.
- Kimbara K., Sudo T. Chlorite clay minerals in tuffaceous sandstones of the Miocene Green Tuff Formation Yamata district, Ishikawa Prefecture, Japan. — *J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. and Econ. Geol.*, 1973, v. 68, N 8.
- Kizaki L. Zeolite from the Northern Kanto District. — *Abstrs U.S. — Japan Seminar "The Origin and Mineralogy of Sedimentary Zeolites"*, 1971.
- McKee E.B. Wide spread occurrence of jadeite, lawsonite and glaucophane in Central California. — *Amer. J. Sci.*, 1962, v. 260.
- Miyashiro A. Evolution of metamorphic belts. — *J. Petrol.*, 1961, 2.
- Miyashiro A. Metamorphism and related magmatism in plate tectonics.—*Amer.J. Sci.*, 1972, v. 272.
- Utada M. Occurrence and distribution of authigenic zeolites in the Neogene pyroclastic rocks in Japan. — *Sci. Papers Univ. Tokyo*, 1970, v. 20.
- Von Engelhardt W. Neuere Ergebnisse der Tonmineralienforschung. — *Geol. Rundschau*, 1961, Bd. 51.
- Weaver F.M., Wise Sh.W.Jr. Early diagenesis of a deep sea bedded chert. — *Antarch I.U.S.*, 1973, v. 8, N 5.

## СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ И ВОПРОСЫ ИХ ГЕНЕЗИСА

В. А. ДРИЦ

### СТРУКТУРНЫЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

#### Введение

В настоящее время выполнено большое число исследований по определению и уточнению кристаллических структур разнообразных классов минералов, в том числе силикатов. Надежное определение координат атомов и межатомных расстояний создало предпосылки для создания тех или иных моделей "связывания", с помощью которых можно объяснить наблюдаемые вариации длин связей, т.е. выявить хотя бы в полуколичественной форме природу химической связи между атомами в различных кристаллических соединениях. Особое внимание в последние годы уделялось анализу природы связей между катионами и окружающими их анионами в тетраэдрах кристаллических структур.

Д.В. Крюкшанк (Cruikshank, 1961) детально рассмотрел роль  $\pi$ -связывания в силикатах. Он показал, что в ионе  $TO_4^{n-}$  только две  $d$ -орбитали центрального атома могут формировать сильные  $d-p$   $\pi$ -связи с  $p$ -орбиталями кислорода. Теория Д.В. Крюкшанка позволяла предсказывать длины  $T-O$ -связей в тетраэдрах и таким образом стимулировала появление работ, в которых вариации длин связей и углов между ними в тетраэдрах силикатов анализировались в терминах  $\pi$ -связывания. Позднее, однако, выяснилось, что для согласования наблюдаемых данных с ожидаемыми требуются некоторые дополнительные предположения, в частности учет электроотрицательности нететраэдрических катионов (McDonald, Cruickshank, 1967).

В то же время некоторые авторы утверждают, что вариации межатомных расстояний в силикатах можно объяснить на основе локального баланса зарядов, оправдывая существование ионной модели связывания в таких силикатах, как пироксены, амфиболы и т.п. (Clark et al., 1969).

В.Х. Баур (Baur, 1971), основываясь на правиле электростатической валентности Полинга, показал, что для  $SiO_4$ -тетраэдров силикатов существует простое соотношение между длиной связи и усилием связи, получаемым данным анионом от окружающих его катионов.

В данной работе обсуждается модель связывания для слоистых силикатов, несколько отличающаяся от упомянутых выше. На ее основе делается попытка с единых позиций проанализировать наблюдаемые вариации длин связей и углов между ними в тетраэдрах слоистых силикатов. Следует отметить, что систематического изучения длин связей в тетраэдрах этой группы минералов ранее не проводилось.

Во втором разделе статьи приводятся некоторые эмпирические соотношения, справедливые для структур слоистых силикатов, на основе которых можно строить структурные модели, оперируя с минимальным числом независимых параметров — составом, размером и формой элементарной ячейки минерала.

#### Анализ межатомных расстояний и углов между связями в тетраэдрах слоистых силикатов

Характерной особенностью тетраэдров в слоистых силикатах является то, что три связи катион — анион направлены к атомам кислорода, которые являются общими для двух тетраэдров, в то время как одна связь направлена к атому кислорода, являющемуся также вершиной октаэдра. Связи, направленные

ные к анионам, общим для двух тетраэдров, называются обычно "мостиковыми". Связь с анионом, который принадлежит лишь одному тетраэдру и не является общим с другим тетраэдром, называется "немостиковой". Таким образом, в каждом тетраэдре слоистых силикатов содержится три "мостиковые" и одна "немостиковая" связи. Ниже будет рассматриваться упрощенная модель тетраэдра, в которой три "мостиковые" связи считаются эквивалентными.

Результаты определения структур ряда слоистых силикатов показали, что положение тетраэдрического катиона существенно зависит как от степени замещения Si на Al, так и от положения и распределения компенсирующего положительного заряда. Например, при составе тетраэдров  $Si_{3-x}Al_{1+x}$  ( $x > 0$ ) положение тетраэдрического катиона может быть разным в случае слюд и хлоритов. Если в хлоритах весь отрицательный заряд тетраэдров может компенсироваться зарядом гидроокисных слоев, то в слюдах заряд, нейтразуемый катионами K, имеет предел, равный +1. Поэтому у хлоритов базальные анионы Al-тетраэдров приближены к OH-группам гидроокисных слоев, а тетраэдрические катионы приближены к "немостиковым" анионам, чтобы компенсировать их валентность. В слюдах избыточный заряд  $x$  по необходимости должен компенсироваться за счет заряда октаэдров, "немостиковые" анионы тетраэдров с увеличением  $x$  все в большей степени нейтрализуют свою валентность за счет октаэдрических катионов, и тетраэдрические катионы "аномально" приближаются к основаниям тетраэдров.

Помимо подобного качественного объяснения наблюдаемых соотношений между "мостиковыми" и "немостиковыми" длинами связей обсудим модель "связывания" атомов в тетраэдрах, которая позволяет анализировать вариации тетраэдрических связей в реальных структурах слоистых силикатов в более строгой количественной форме.

При характеристике межатомных расстояний удобно оперировать величиной порядка связи  $n$ , равной среднему числу пар электронов, участвующих в связывании данной пары атомов. В основе предлагаемой модели лежат следующие положения. Для связывания катионов Si и Al с атомами O в группы  $SiO_4$  и  $AlO_4$  необходимо 12 валентных электронов (8 на четыре гибридные связи и 4 на две  $\pi$ -связи). Постоянное число электронов, участвующих в образовании четырех валентных связей, объясняет тот факт, что среднее расстояние катион - анион в тетраэдрах данного состава при данном структурном мотиве является величиной постоянной. Когда все связи имеют равное число пар электронов, то порядок каждой связи  $n = 1,5$ . Предполагается далее, что если катион находится в "центре тяжести" тетраэдров, то порядок каждой из четырех связей имеет одно и то же значение  $n = 1,5$ . У неправильного по форме тетраэдра при одном и том же  $n$  длины связей могут быть неодинаковыми, так как при одном и том же числе электронов на связь длина связи может зависеть от доли s- и p-характера в гибридных  $\sigma$ -связях, а также от соотношения  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывания между парами рассматриваемых атомов.

При упомянутых выше условиях можно считать, что в тетраэдрах катион смещен из "центра тяжести" в направлении аниона, связывание с которым характеризуется большим по сравнению со средним ( $n = 1,5$ ) порядком связи. Укорачивание связи определяется разницей действительного и среднего порядка связи. Для того чтобы найти математическое соотношение между укорачиванием связи и разностью порядков связи, используем хорошо известную формулу Л. Полинга (Pauling, 1960):

$$r = r_1 - \frac{r_1 - r_2}{1 + \frac{k_1}{k_2} \frac{2-n}{n-1}},$$

где  $n$  - порядок рассматриваемой связи длиной  $r$ ;  $k_1, k_2, r_1, r_2$  - силовые константы и длины одинарной ( $n=1$ ) и двойной ( $n=2$ ) связей соответственно.



Р. Дж. Джилести и Е.А. Робинсон (Gillespie, Robinson, 1963; Robinson, 1963) нашли, что для  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров справедливы соотношения:

$$r(\text{Cl}-\text{O}) = 1,70 - \frac{0,33}{1 + 0,44 \frac{2-n}{n-1}}; \quad r(\text{S}-\text{O}) = 1,70 - \frac{0,30}{1 + 0,46 \frac{2-n}{n-1}}; \quad (1)$$

$$r(\text{P}-\text{O}) = 1,76 - \frac{0,32}{1 + 0,45 \frac{2-n}{n-1}}; \quad r(\text{Si}-\text{O}) = 1,83 - \frac{0,32}{1 + 0,60 \frac{2-n}{n-1}}.$$

По аналогии с выражениями (1) можно записать следующее приближительное выражение для межатомного расстояния  $\text{Al}-\text{O}$  в  $\text{AlO}_4$ -тетраэдре:

$$r(\text{Al}-\text{O}) = r_1 - \frac{0,32}{1 + 0,60 \frac{2-n}{n-1}}. \quad (2)$$

В условиях замещений Si на Al и выполнения правила аддитивности в изменении межатомных расстояний в тетраэдре со средним составом  $\text{Si}_x\text{Al}_{1-x}$  среднее расстояние катион - анион будет равно:

$$r = r(\text{Si}-\text{O})x + (1-x)r(\text{Al}-\text{O}) = r'_1 - \frac{0,32}{1 + 0,60 \frac{2-n}{n-1}}, \quad (3)$$

$$r'_1 = xr_1(\text{Si}-\text{O}) + (1-x)r_1(\text{Al}-\text{O}).$$

Другими словами, если выражение (2) справедливо, то укорачивание длины связи с увеличением порядка связи не зависит от длины одинарной связи и степени замещения Si на Al. При изменении порядка связи  $n$  по сравнению с 1,5 катион сместится из "центра тяжести" тетраэдра на величину

$$\Delta r = r(1,5) - r(n) = \pm \frac{3,75(n-1,5)(r_1-r_2)}{(2n+1)}. \quad (4)$$

Знак "+" при  $n > 1,5$ , а "-" при  $n < 1,5$ . На рис. 1 показана зависимость между  $\Delta r_{nbr}$  и величиной  $\frac{n-1,5}{1,5}$  при  $r_1-r_2 = 0,32$  и  $0,30 \text{ \AA}$  ( $n > 1,5$ ), а также  $\Delta r_{br}$  и величиной  $\frac{1,5-n}{1,5}$  при  $r_1-r_2 = 0,30 \text{ \AA}$ .

В качестве экспериментального материала использовались результаты уточнения структур слоистых силикатов, выполненные различными авторами, а также данные химического состава исследованных минералов. Предварительно были проведены следующие расчеты.

1. Для тетраэдров всех анализируемых структур были найдены координаты их "центров тяжести", равные среднему арифметическому координат атомов кислорода, образующих вершины тетраэдра. Для каждого тетраэдра рассчитывались расстояния от "центра тяжести"  $T'$  до каждой из его вершин  $r(T'-\text{O})$  и углы  $\text{O}-T'-\text{O}$  и  $T'-\text{O}_{br}-T'$ . В табл. 1 приведены экспериментальные  $r(T'-\text{O})$  и рассчитанные  $r(T'-\text{O})$  значения для "немостиковой" и трех "мостиковых" связей. Для каждого тетраэдра даны средние для трех "мостиковых" связей значения  $r_{\text{сч}}^{\text{CP}}(T'-\text{O})$  и  $r_{\text{сч}}^{\text{CP}}(T'-\text{O})$ . Кроме того, приведены величины  $\Delta r$ , равные разностям между соответствующими значениями  $r(T'-\text{O})$  и  $r(T'-\text{O})$ . Данные табл. 1 показывают, что для структур, имеющих на ячейку два тетраэдра, не связанных элементами симметрии, значения  $\Delta r_{nbr} = r_{nbr}(T'-\text{O}) - r_{nbr}(T'-\text{O})$  и  $\Delta r_{br} = r_{br}^{\text{CP}}(T'-\text{O}) - r_{br}^{\text{CP}}(T'-\text{O})$  для каждого тетраэдра очень близки.

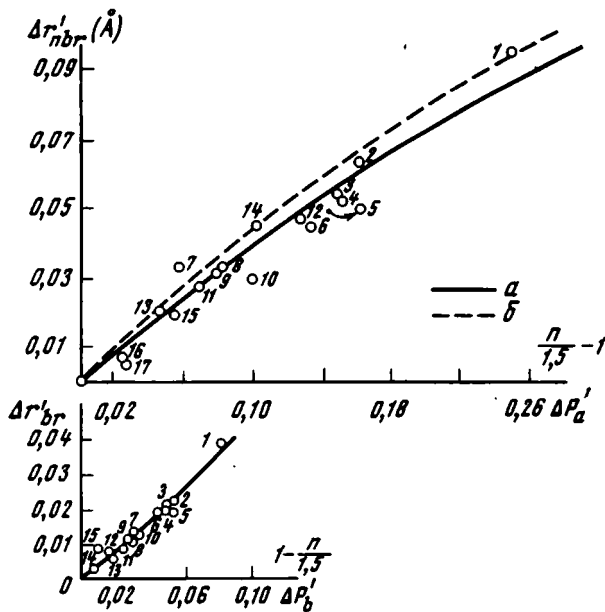


Рис. 1. Зависимость  $\Delta r'_{nbr}$  от  $\frac{n}{1,5}-1$  и  $\Delta r'_{br}$  от  $1-\frac{n}{1,5}$  для различных структур слоистых силикатов

1 - полилитнионит (Takeda, Burnham, 1969); 2 -  $2M_2$ -лепидолит (Takeda et al., 1971); 3 - накрит (Blount et al., 1969); 4 - диксит (Newnham, 1961); 5 - маргарит (Takeuchi, 1965); 6 -  $2M_1$ -фенгит (Güven, 1967); 7 - Mg-вермикулит (Shirozu, Bailey, 1966); 8 - Cr-хлорит (Brown, Bailey, 1963); 9 -  $2M_1$ -мусковит (Güven, 1967); 10 -  $3T$ -мусковит (Güven, Burnham, 1967); 11 - диоктаэдрический хлорит (Александрова и др., 1972); 12 - накрит (Звягин и др., 1972); 13 - дитриоктаэдрический хлорит (Александрова и др., 1972); 14 -  $2M_2$ -диоктаэдрическая слюда (Жухлистов и др., 1974); 15 - Fe-хлорит (Shirozu, Bailey, 1965); 16 - Fe-биотит (Terpikin et al., 1969); 17 - ксантофиллит; (Takeuchi, 1965); а -  $r_1 - r_2 = 0,30 \text{ \AA}$ ; б -  $r_1 - r_2 = 0,32 \text{ \AA}$

Для каждого тетраэдра всех анализируемых структур рассчитывались индивидуальные значения углов  $0_{nbr}-T'_i-0_{br}$  и  $0_{br}-T'_i-0_{br}$  и соответствующие средние по тетраэдру углы  $0_{br}-T^i-0_{br}$  и  $0_{br}-T^i-0_{nbr}$ .

2. Для каждого тетраэдрического аниона, согласно правилу электростатической валентности Л. Полинга (Pauling, 1960), рассчитывалась сумма усилий связей, получаемых данным анионом от окружающих его катионов. Вслед за В.Г. Бауром (Baug, 1971) используем следующие обозначения:  $P_a$  - сумма усилий связи, получаемых "немостиковым" атомом кислорода;  $P_b$  - сумма усилий связи, получаемой "мостиковым" атомом кислорода. Полученные значения  $P_a$  и  $P_b$  усреднялись, находилось среднее усилие связи  $P_{cp}$ , приходящееся на анион данного тетраэдра  $P_{cp} = \frac{3P_b + P_a}{4}$ . Значения  $P_a$ ,  $P_b$  и  $P_{cp}$  для тетраэдров всех анализируемых структур даны в табл. 1.

В целом полученные данные показывают, что, как правило, для слоистых силикатов  $P_a < P_{cp}$  и  $r_{nbr}(T-0) < r_{nbr}(T^i-0)$ . Причем чем больше  $\Delta P_a = P_{cp} - P_a$ , тем больше  $\Delta r_{nbr} = r_{nbr}(T^i-0) - r_{nbr}(T-0)$ . С другой стороны,  $P_b > P_{cp}$

Таблица 1

Значения  $r_{nbr}$ ,  $r_{nr}$ ,  $r_{br}^{cp}$ ,  $r$ ,  $P_a$ ,  $P_b$ ,  $P_{cp}$  для анализированных минералов

Минерал		$r_{nbr}$	$r_{br_1}$	$r_{br_2}$	$r_{br_3}$	$r_{br}^{cp}$	$P_a, P_b$ $P_{cp}$
1		2	3	4	5	6	7
Полилитнионит (Takeda, Burnham, 1969)	$T_0$	1,564	1,642	1,616	1,656	1,638	1,833
	$T'_1$	1,660	1,615	1,583	1,603	1,601	2,167
	$\Delta r$	-0,096	0,027	0,033	0,053	0,038	2,083
2M <sub>2</sub> -лепидолит (Takeda et al., 1971)	$T_1$	1,614	1,621	1,604	1,641	1,622	
	$T'_1$	1,671	1,607	1,587	1,610	1,601	1,887
	$\Delta r$	-0,057	0,014	0,017	0,031	0,021	2,091
	$T_2$	1,604	1,633	1,656	1,638	1,642	2,040
	$T'_2$	1,669	1,607	1,610	1,638	1,618	
	$\Delta r$	-0,065	0,026	0,046	0,000	0,024	
Накрит (Blount et al., 1969)	$T_1$	1,625	1,589	1,634	1,620	1,615	
	$T'_1$	1,678	1,590	1,594	1,600	1,595	1,90
	$\Delta r$	-0,053	-0,001	0,040	0,020	0,020	2,10
	$T_2$	1,607	1,609	1,631	1,632	1,624	2,05
	$T'_2$	1,661	1,628	1,592	1,591	1,604	
	$\Delta r$	-0,054	-0,019	0,039	0,041	0,020	
Дикит (Newham, 1961)	$T_1$	1,614	1,615	1,637	1,641	1,631	
	$T'_1$	1,668	1,610	1,591	1,633	1,611	1,90
	$\Delta r$	-0,054	0,005	0,046	0,008	0,020	2,10
	$T_2$	1,617	1,617	1,614	1,604	1,612	2,05
	$T'_2$	1,667	1,580	1,599	1,606	1,595	
	$\Delta r$	-0,050	0,037	0,015	0,002	0,017	
2M <sub>1</sub> -мусковит (Güven, 1967)	$T_1$	1,637	1,643	1,632	1,661	1,645	
	$T'_1$	1,668	1,635	1,641	1,624	1,633	1,940
	$\Delta r$	-0,031	0,008	-0,009	0,037	0,012	2,042
	$T_2$	1,642	1,646	1,646	1,634	1,642	2,017
	$T'_2$	1,673	1,620	1,644	1,631	1,632	
	$\Delta r$	-0,031	0,026	0,002	0,003	0,010	
3T-мусковит (Güven, Burnham, 1967)	$T_1$	1,622	1,690	1,675	1,698	1,688	
	$T'_1$	1,651	1,684	1,724	1,610	1,673	1,927
	$\Delta r$	-0,029	0,006	-0,049	0,088	0,015	2,054
	$T_2$	1,619	1,545	1,563	1,686	1,598	2,022
	$T'_2$	1,646	1,537	1,608	1,617	1,587	
	$\Delta r$	-0,027	0,008	-0,045	0,069	0,011	

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	
Диоктаэдрический хлорит (Александрова и др., 1972)	$T_1-0$	1,617	1,730	1,672	1,681	1,695	
	$T'_1-0$	1,648	1,706	1,705	1,637	1,682	
	$\Delta r$	-0,031	0,024	-0,033	0,044	0,013	1,946
	$T_2-0$	1,660	1,608	1,598	1,593	1,600	2,035
	$T'_2-0$	1,683	1,598	1,603	1,583	1,595	2,013
	$\Delta r$	-0,023	0,010	-0,005	0,010	0,005	
Дитриоктаэдрический хлорит (Александрова и др., 1972)	$T_1-0$	1,751	1,741	1,645	1,645	1,677	
	$T'_1-0$	1,768	1,743	1,661	1,606	1,670	
	$\Delta r$	-0,017	-0,002	-0,016	0,039	0,007	1,956
	$T_2-0$	1,641	1,605	1,567	1,623	1,598	2,013
	$T'_2-0$	1,666	1,570	1,568	1,628	1,588	2,00
	$\Delta r$	-0,025	0,035	0,001	-0,005	0,010	
Маргарит (Takeuchi, 1965)	$T_1-0$	1,692	1,686	1,698	1,696	1,693	
	$T'_1-0$	1,740	1,686	1,678	1,662	1,675	
	$\Delta r$	-0,048	-	0,020	0,034	0,018	1,875
	$T_2-0$	1,674	1,734	1,703	1,693	1,711	2,062
	$T'_2-0$	1,720	1,674	1,726	1,685	1,695	2,015
	$\Delta r$	-0,046	0,060	-0,023	0,008	0,016	
2M <sub>1</sub> -фенгит (Güven, 1967)	$T_1-0$	1,618	1,620	1,621	1,629	1,623	
	$T'_1-0$	1,662	1,611	1,618	1,596	1,608	
	$\Delta r$	-0,044	0,009	0,003	0,033	0,015	1,91
	$T_2-0$	1,630	1,629	1,634	1,639	1,634	2,086
	$T'_2-0$	1,670	1,600	1,636	1,629	1,621	2,040
	$\Delta r$	-0,040	0,029	-0,002	0,010	0,013	
Mg-вермикулит (Shirozu, Bailey, 1966)	$T_1-0$	1,682	1,680	1,657	1,672	1,669	
	$T'_1-0$	1,720	1,664	1,640	1,665	1,656	
	$\Delta r$	-0,038	0,016	0,017	0,007	0,013	1,952
	$T_2-0$	1,624	1,629	1,650	1,663	1,647	2,024
	$T'_2-0$	1,656	1,629	1,640	1,637	1,634	2,006
	$\Delta r$	-0,032	-	0,010	0,026	0,012	
Сг-хлорит (Brown, Bailey, 1963)	$T_1-0$	1,662	1,715	1,646	1,717	1,692	
	$T'_1-0$	1,694	1,670	1,680	1,691	1,680	
	$\Delta r$	-0,032	0,045	-0,034	0,026	0,012	1,938
	$T_2-0$	1,648	1,637	1,642	1,616	1,632	2,042
	$T'_2-0$	1,684	1,631	1,614	1,614	1,620	2,016
	$\Delta r$	-0,036	0,006	0,028	0,002	0,012	
Fe-хлорит (Shirozu, Bailey, 1965)	$T-0$	1,670	1,684	1,656	1,668	1,669	1,95
	$T'_1-0$	1,689	1,677	1,647	1,662	1,662	2,02
	$\Delta r$	-0,019	0,007	0,009	0,006	0,007	2,00

Таблица 1 (окончание)

1		2	3	4	5	6	7
Fe-биотит (Terikín et al., 1969)	$T-0$	1,700	1,676	1,643	1,645	1,655	1,971
	$T'-0$	1,708	1,668	1,664	1,620	1,652	2,002
	$\Delta r$	-0,008	0,008	-0,021	0,025	0,003	1,999
Ксантофиллит (Takeuchi, 1965)	$T-0$	1,710	1,725	1,754	1,730	1,736	1,936
	$T'-0$	1,717	1,704	1,744	1,756	1,728	1,965
	$\Delta r$	-0,007	0,026	0,010	-0,006	0,008	1,958
Тальк (см. статью В.А. Дрица и др., в наст. сборнике)	$T_1-0$	1,636	1,629	1,600	1,611	1,613	
	$T'_1-0$	1,630	1,621	1,613	1,615	1,616	
	$\Delta r$	0,006	0,008	-0,013	-0,004	-0,003	2,00
	$T_2-0$	1,608	1,592	1,593	1,645	1,619	2,00
	$T'_2-0$	1,602	1,621	1,623	1,648	1,621	2,00
$\Delta r$	0,006	-0,001	-0,002	-0,003	-0,002		
Накрит (Звягин и др., 1972)	$T_1-0$	1,659	1,564	1,609	1,600	1,591	
	$T'_1-0$	1,704	1,557	1,585	1,584	1,575	
	$\Delta r$	-0,045	0,007	0,024	0,016	0,016	1,90
	$T_2-0$	1,614	1,615	1,617	1,628	1,620	2,10
	$T'_2-0$	1,659	1,635	1,571	1,608	1,605	2,05
$\Delta r$	-0,045	-0,020	0,046	0,020	0,015		
2M <sub>2</sub> -диоктаэдричес- кая слюда (Жухлис- тов и др., 1974)	$T_1-0$	1,594	1,626	1,626	1,603	1,618	
	$T'_1-0$	1,628	1,557	1,642	1,612	1,604	
	$\Delta r$	-0,034	0,069	-0,016	-0,009	0,014	1,94
	$T_2-0$	1,590	1,707	1,612	1,672	1,664	2,07
	$T'_2-0$	1,649	1,711	1,577	1,640	1,643	2,04
$\Delta r$	-0,059	-0,004	0,035	0,032	0,021		

и  $r_{br}^{cp}(T-0) > r_{br}^{cp}(T'-0)$ : чем больше  $\Delta P_{\bar{c}} = P_{\bar{c}} - P_{ср}$ , тем больше  $\Delta r_{br} = r_{br}^{cp}(T-0) - r_{br}^{cp}(T'-0)$ .

Анализ значений углов  $0-T-0$  и  $0-T'-0$  показывает следующее. Если индивидуальный угол  $0-T'_i-0$  меньше  $109^{\circ}28'$ , то соответствующий угол  $0-T_i-0$  увеличивается. Наоборот, если угол  $0-T_i-0$  больше  $109^{\circ}28'$ , то соответствующий угол  $0-T'_i-0$  уменьшается. Таким образом, как правило, углы  $0-T'_i-0$  ближе к  $109^{\circ}28'$ , чем соответствующие углы  $0-T_i-0$ , хотя степень приближения этих углов варьирует в широких пределах. Тетраэдры всех структур слоистых силикатов подразделяются на вытянутые вдоль оси  $c^*$  (таких большинство) и сплюснутые (тетраэдры ксантофиллита, один из двух независимых тетраэдров Mg-вермикулита, Sr-хлорита, 3T-мусковита и диоктаэдрического хлорита). Для всех вытянутых тетраэдров углы  $0_{br}-T'-0_{nbr}$  очень близки по величине, так же как и углы  $0_{br}-T-0_{br}$ , и равны в среднем соответственно  $110^{\circ}10' \pm 14'$  и  $108^{\circ}42' \pm 12'$  с максимальным отклонением от этих значений, не превышающим  $\pm 25'$ . Для сплюснутых тетраэдров наблю-

дается аналогичная тенденция для значений угла  $0_{br-T-0_{nbr}}$  и  $0_{br-T'-0_{br}}$ , но соответствующие средние значения равны  $109^{\circ}12' \pm 8'$  и  $109^{\circ}40' \pm 8'$ . Вместе с тем углы  $0_{br-T-0_{nbr}}$  изменяются от  $109^{\circ}40'$  до  $113^{\circ}50'$ , углы  $0_{br-T-0_{br}}$  - от  $109^{\circ}20'$  до  $104^{\circ}50'$ . Характерно, что с увеличением  $\Delta P_a$  наблюдается отчетливая тенденция к увеличению угла  $0_{br-T-0_{nbr}}$  и уменьшению угла  $0_{br-T-0_{br}}$ . Например, для полилитионита, для которого  $\Delta P_a = 0,25$ , углы  $0_{br-T-0_{nbr}}$  и  $0_{br-T-0_{br}}$  равны  $113^{\circ}47'$  и  $104^{\circ}50'$ , тогда как в ксантофиллите, для которого  $\Delta P_a = 0,023$ , соответствующие углы равны  $110^{\circ}05'$  и  $108^{\circ}46'$ . Соответственно с увеличением  $\Delta P_a$ , как правило, увеличивается разность между углами  $0_{br-T-0_{nbr}}$  и  $0_{br-T-0_{br}}$ , а также растет разность углов  $0_{nbr-T-0_{br}}$  и  $0_{nbr-T'-0_{br}}$ ,  $0_{br-T'-0_{br}}$  и  $0_{br-T-0_{br}}$ . Качественно эти данные можно объяснить следующим образом. Чем больше порядок связи  $r_{nbr}(T-0)$ , т.е. чем больше  $\Delta P_a$ , тем большее отталкивание происходит между "мостиковыми" и "немостиковыми" связями и, следовательно, тем больше угол  $0_{nbr-T-0_{br}}$ . Поскольку средний порядок связи в тетраэдре постоянный, то увеличение  $n$  на  $r_{nbr}$  связи приведет к уменьшению порядка  $n$  на "мостиковых" связях. Соответственно при этом уменьшится отталкивание между "мостиковыми" связями и уменьшится угол  $0_{br-T-0_{br}}$  (по сравнению со средним углом  $109^{\circ}28'$ ).

Выше предполагалось, что независимо от типа катиона (Si или Al) в связывании четырех анионов принимают участие 12 валентных электронов. Следовательно, для одного и того же порядка каждой связи  $n=1,5$  усилие связи от тетраэдрического катиона к аниону соответствует 1 для Si; 0,75 для Al и  $(0,25x+0,75)$  для тетраэдра со средним катионным составом  $Si_xAl_{1-x}$ .

Рассмотрим подробнее тетраэдр состава  $Si_xAl_{1-x}$ . Если катион находится в "центре тяжести" и  $P_a = P_6 = P_{cp}$ , тогда по условию порядок каждой связи равен 1,5 и усилие связи от тетраэдрического катиона к аниону равно  $0,25x + 0,75$ . Если  $\Delta P_a = P_{cp} - P_a \neq 0$ , то это означает, что "немостиковый" анион имеет избыточный отрицательный заряд, а базальные анионы - избыточный положительный заряд. В этих условиях следующее перераспределение усилий связи от тетраэдрического катиона к анионам будет обеспечивать электронейтральность анионов:  $(0,25x + 0,75 + \Delta P_a)$  - валентное усилие от катиона к базальному аниону. При таком распределении валентных усилий от тетраэдрического катиона обеспечивается равенство  $P_a = P_6 = P_{cp}$ . В то же время можно предположить, что отрицательный заряд  $\Delta P_a$  на  $0_{nbr}$  "передается" от  $0_{nbr}$  к тетраэдрическому катиону в форме "донорных" электронов, которые увеличивают порядок "немостиковой" связи до  $n > 1,5$ . Таким образом, порядку связи  $n = 1,5$  соответствует валентное усилие связи от тетраэдрического катиона к аниону, равное  $(0,25x + 0,75)$ ; порядку связи  $n > 1,5$  соответствует усилие связи, равное  $(0,25x + 0,75 + \Delta P_a)$ .

В первом приближении эти величины связаны пропорциональной зависимостью, т.е.

$$\frac{n}{1,5} = \frac{0,25x + 0,75 + \Delta P_a}{0,25x + 0,75} = 1 + \frac{\Delta P_a}{0,25x + 0,75}$$

или

$$\frac{n}{1,5} - 1 = \frac{\Delta P_a}{0,25x + 0,75} = \Delta P'_a.$$

(5a)

Аналогично при  $n < 1,5$

$$1 - \frac{n}{1,5} = \frac{\Delta P_6}{0,25x + 0,75} = \Delta P'_6. \quad (56)$$

Рассмотрим теперь характер смещений  $\Delta r_{nbr}$  и  $\Delta r_{br}^{CP}$  в зависимости от  $\Delta P'_a$  и  $\Delta P'_6$ . Соответствующие данные для всех известных автору структур приведены на рис. 1 и в табл. 1. На рисунке видно, что все экспериментальные точки на диаграмме практически лежат на кривой, описываемой уравнением (4). Это обстоятельство служит достаточно убедительным аргументом в пользу обсуждаемой в данной работе модели связывания. Как уже упоминалось выше, значения  $\Delta r_{nbr}$  для двух неэквивалентных тетраэдров каждой структуры практически одинаковы. По этой причине соответствующие значения  $\Delta r_{nbr}$  на рис. 1 отмечены одной точкой.

При определении  $\Delta r_{br}^{CP}$  длины трех "мостиковых" связей каждого тетраэдра усреднялись. Это связано с тем, что при используемом методе подсчета валентных усилий для структур слоистых силикатов получаются одинаковые значения  $P_6$  для каждого базального аниона. Однако индивидуальные значения

$r_{br}(T-0)$ ,  $r_{br}(T'-0)$  и их разности варьируют в очень широких пределах, особенно в случае 3Т-мусковита и однопакетного диоктаэдрического хлорита (табл. 1), что свидетельствует о неоднородности распределения  $P_6$  на каждом базальном анионе. Это связано либо с неоднородным распределением усилий связи от катионов, либо с зависимостью  $P_6$  от угла  $T-0_{br}-T$ , а также, вероятно, с другими, пока неизвестными факторами. Естественно, "загрубление" значений "мостиковых" связей за счет их усреднения существенно ограничивает возможности оценки индивидуальных величин  $r_{br}$  из анализа состава, размеров и формы элементарной ячейки минерала (см. ниже), хотя величины  $r_{nbr}$  и  $r_{br}^{CP}$  могут быть предсказаны на основании этих данных достаточно точно. Практическое использование полученных результатов обсуждается ниже.

### Некоторые эмпирические соотношения между средними межатомными расстояниями октаэдров и тетраэдров в структурах слоистых силикатов

1. Средние длины связей тетраэдрический катион-анион. На основании сделанных выше предположений о том, что в тетраэдрах в связывании катиона с анионами принимают участие 12 валентных электронов, можно сделать заключение, что среднее межатомное расстояние катион - анион в тетраэдре определенного состава для данного структурного мотива тетраэдров должно быть величиной постоянной. Действительно, А.Смит (Smith, 1954) еще в 1954 г. показал, что для слоистых силикатов среднее расстояние катион - анион в случае Si-тетраэдров равно  $1,60\text{Å}$ , в случае Al-тетраэдров -  $1,75\text{Å}$  и в случае  $\text{Si}_x\text{Al}_{1-x}$ -тетраэдров -  $1,60x + 1,75(1-x)$ . Позднее А.Смит и С.В. Бейли (Smith, Bailey, 1963) уточнили эти данные в отношении численных значений длин связей для Si-тетраэдра ( $1,62\text{Å}$ ) и Al-тетраэдра ( $1,77\text{Å}$ ). Имеющийся в настоящее время фактический материал по средним расстояниям катион - анион в тетраэдрах разного состава для разных структур слоистых силикатов позволяет предположить, что средние длины связей в тетраэдрах данного состава различаются для диоктаэдрических и триоктаэдрических структур по крайней мере для 2:1 слоев. По этой причине лучшее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений средних длин связей в тетраэдрах состава  $\text{Si}_x\text{Al}_{1-x}$  получается, если принять для диоктаэдрических структур  $r(\text{Si}-0) = 1,61\text{Å}$  и  $r(\text{Al}-0) = 1,75\text{Å}$ , а для триоктаэдрических -  $r(\text{Si}-0) = 1,62\text{Å}$

и  $r(\text{Al}-\text{O}) = 1,77\text{\AA}$ . В обоих случаях среднюю длину связи тетраэдра состава  $\text{Si}_x\text{Al}_{1-x}$  находим по формуле:

$$r(\text{Si},\text{Al}-\text{O}) = xr(\text{Si}-\text{O}) + (1-x)r(\text{Al}-\text{O}).$$

Некоторое уменьшение средних длин тетраэдрических связей в случае диоктаэдрических структур согласуется с выводами Г. Брауна и Г. Гиббса (Brown, Gibbs, 1969) о том, что среднее  $r(\text{Si}-\text{O})$  в тетраэдрах линейно увеличивается с ростом среднего координационного окружения катионами четырех анионов данного тетраэдра. В табл. 2 приводятся рассчитанные и экспериментальные значения средних тетраэдрических длин связей для диоктаэдрических и триоктаэдрических структур. Разница между этими величинами не превышает  $0,006\text{\AA}$ .

2. Средние длины связей октаэдрический катион-анион. В настоящее время уточнены диоктаэдрические структуры, октаэдры которых заселены преимущественно катионами Al. Анализ средних межатомных расстояний октаэдрический катион - анион  $d(\text{Al}-\text{O})$  показывает, что их значения заметно варьируют для разных структур. Для структур, содержащих 2:1 слои, наблюдается отчетливая тенденция к увеличению  $d(\text{Al}-\text{O})$  с увеличением параметра  $b$  ячейки (рис. 2). Минимальное значение  $d(\text{Al}-\text{O}) = 1,912\text{\AA}$  наблюдается для маргарита и парагонита, у которых относительно небольшие размеры межслоевых катионов допускают максимально возможный разворот тетраэдров и соответственно минимальное (или очень небольшое) растяжение октаэдрической сетки. В мусковите крупные катионы К препятствуют развороту тетраэдров после достижения предельно допустимого расстояния К-О. Это приводит к увеличению параметра  $b$  мусковита по сравнению с парагонитом и маргаритом. В связи с этим октаэдрическая сетка 2:1 слоя оказывает

Таблица 2

Значения средних расстояний тетраэдрический катион - анион  $r$  и октаэдрический катион - анион  $d$  (рассчитанные и экспериментальные)

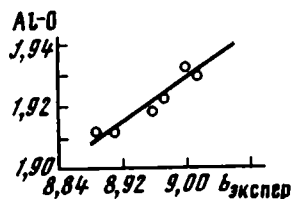
Минерал	$r_{\text{э}}$	$r_{\text{п}}$	$d_{\text{э}}$	$d_{\text{п}}$	$b_{\text{э}}$
Триоктаэдрические минералы					
Fe -биотит. . . . .	1,667	1,667	2,076	2,080	9,311
Ксантофиллит. . . . .	1,724	1,730	2,050	2,040	9,003
Mg -вермикулит. . . . .	1,658	1,662	2,080	2,073	9,255
Fe -аннит. . . . .	1,685	1,680	2,106	2,110	9,404
Fe -хлорит. . . . .	1,670	1,669	2,100	2,093	9,336
Cr -хлорит. . . . .	1,66	1,659	2,075	2,075	9,247
Тальк. . . . .	1,62	1,620	2,075	2,075	9,147
Диоктаэдрические минералы					
Мусковит. . . . .	1,644	1,647	1,930	1,932	9,0153
Мусковит. . . . .	1,643	1,647	1,933	1,930	9,008
K, Na -мусковит. . . . .	1,645	1,647	1,923	1,926	8,976
Диоктаэдрический					
хлорит. . . . .	1,647	1,643	1,920	1,923	8,956
Парагонит. . . . .	1,652	1,647	1,913	1,914	8,907
Маргарит. . . . .	1,697	1,685	1,912	1,911	8,886
Фенгит. . . . .	1,627	1,632	1,956	1,964	9,038
ЗТ-мусковит. . . . .	1,636	1,642	1,942	1,938	9,000



ся в "напряженном", растянутом вдоль оси  $b$  состоянии, что, по-видимому, и обуславливает увеличение  $d(\text{Al}-\text{O})$  до  $1,93\text{Å}$ . Диоктаэдрический хлорит и К, Na-мусковит имеют промежуточное значение  $b$  (по сравнению с  $b$  К-мусковита и парагонита), и для них  $d(\text{Al}-\text{O}) = 1,92\text{Å}$ . Видимо, при оценке значений  $d(\text{Al}-\text{O})$  следует учитывать величину  $b$  параметра ячейки и данные рис.2.

При анализе средних расстояний октаэдрический катион - анион в триоктаэдрических структурах слоистых силикатов удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных значений  $d(\text{R}-\text{O})$  (получается при допущении постоянства средних длин связи октаэдров с данным катионом и выполнении

Рис. 2. Зависимость среднего октаэдрического расстояния  $\text{Al}-\text{O}$  от параметра  $b_3$



правила аддитивности при расчете средних длин связей у октаэдров смешанного состава. Другими словами, средняя длина связи катион - анион у октаэдров заданного состава может быть подсчитана по формуле

$$d = \sum C_i d_i, \quad (6)$$

где  $C_i$  - относительные содержания катионов  $i$  сорта с известным и постоянным  $d_i$ .

В табл. 2 приведены экспериментальные и рассчитанные значения  $d$  для разных триоктаэдрических структур. При этом использовались следующие "реперные" межатомные расстояния для 2:1 слоев:  $d(\text{Mg}-\text{O}) = 2,075 \text{Å}$ ;

$$d(\text{Fe}^{2+}-\text{O}) = 2,12 \text{Å};$$

$$d(\text{Fe}^{3+}-\text{O}) = 1,99 \text{Å};$$

$$d(\text{Li}-\text{O}) = 2,16 \text{Å}.$$

Относительно большие размеры октаэдрической сетки обуславливают в случае триоктаэдрических структур относительно небольшую чувствительность средних длин связей октаэдров к величине параметра  $b$  (по сравнению с диоктаэдрическими структурами).

В случае диоктаэдрических структур, у которых наряду с Al присутствуют другие катионы, расчет  $d$  остается таким же, как и в случае триоктаэдрических структур, с тем лишь отличием, что  $d(\text{Al}-\text{O})$  оценивается по данным рис. 2.

Результаты оценки  $d$  для фенгита и ЗТ-мусковита приведены в табл. 2.

3. Расчет длин ребер октаэдров. В триоктаэдрических слоистых минералах октаэдрические сетки при статистически равномерном распределении катионов искажены главным образом за счет "сплющивания" октаэдров вдоль оси  $c^*$ . Поскольку при изменении формы октаэдров среднее расстояние катион-анион остается постоянным, то упомянутое "сплющивание" октаэдров сопровождается увеличением длин ребер крышек октаэдров и уменьшением длин поделенных ребер. При этом происходит пространственное отдаление октаэдрических катионов один от другого в плоскости слоя. Однако при любом искажении октаэдров среднее межатомное расстояние катион - анион  $d$  связано со средней длиной ребра октаэдра  $t$  соотношением (Дриц, 1970):  $t = \sqrt{2d}$ .

В то же время  $2t = t_k + t_n$  и  $t_k = \frac{b_3}{3}$ , где  $t_n$  и  $t_k$  - средние длины поделенных ребер и ребер крышек октаэдров. Таким образом, если известен состав и раз-

меры ячейки, то  $d$ ,  $t_k$  и  $t_n$  можно определить по упомянутым формулам. Табл. 3 показывает исключительно хорошее соответствие данных, рассчитанных для триоктаэдрических структур и полученных экспериментально.

В диоктаэдрических структурах из-за упорядоченного распределения катионов характер искажений октаэдрических сеток существенно отличается от искажений в октаэдрах триоктаэдрических структур (Bailey, 1966). Рассмотрим рис. 3, на котором точки  $K_i$  означают катионы, а точка  $P$  — центр пустого октаэдра. Нарисованные сплошными линиями треугольники со стороной  $t_k$  являются верхними крышками уже "сплюснутых" октаэдров, распределенных по

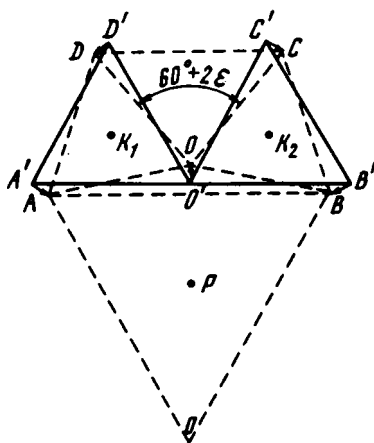


Рис. 3. Схематическое изображение смещений анионов, образующих крышки октаэдров в случае диоктаэдрического мотива распределения октаэдрических катионов

Объяснение в тексте

правильному гексагональному мотиву. Из-за необходимости экранировать электростатическое отталкивание катионов анионы  $O'$  движутся в направлении, указанном стрелкой, по биссектрисе угла  $C'O'D'$ , поскольку нет электростатического притяжения аниона  $O'$  из точки  $P$ . Аналогичная причина смещает анионы  $A'$  в положение  $A$ ,  $C'$  в положение  $C$  и т.д. Результирующее положение рассматриваемых крышек октаэдров, оказавшихся развернутыми относительно исходных на некоторый угол  $\beta$ , изображено на рис. 3 пунктирными линиями также в форме правильных треугольников со стороной  $t_k$ . Очевидно, что:

$$b = AB + CD = 2t_k \sin(90 - \beta) + 2t_k \sin(30 + \beta) = 2\sqrt{3}t_k \cos(30 - \beta).$$

Следовательно, при постоянном  $t_k$  с увеличением  $\beta$  происходит увеличение параметра  $b$ . Вторым следствием разворота крышек октаэдров, как это видно на рис. 4, является сокращение ребер  $t_n$  общих двум заселенным октаэдрам, и увеличение длин ребер  $t_m$  общих заселенному и пустому октаэдрам. При постоянстве среднего значения  $d$  высота  $h$  октаэдрической сетки не зависит от  $\beta$ . Из рис. 3, 4 очевидны следующие соотношения:

$$d^2 = \frac{t_k^2}{3} + \frac{h^2}{4} : 4d^2 = \frac{4t_k^2 \cos^2(30 - \beta)}{3} + t_n^2 = \left(\frac{b_3}{3}\right)^2 + t_n^2 : \quad (7)$$

$$b_3 = 2\sqrt{3}t_k \cos(30 - \beta) : d^2 = \frac{t_k^2}{3} \cos^2(30 + \beta) + \frac{t_m^2}{4}.$$

Кроме того, для октаэдров диоктаэдрических структур справедливы уравнения (Дриц, 1970):

$$t = \sqrt{2}d \text{ и } 4t = (2t_k + t_n + t_m), \quad (8)$$

где  $d$  и  $t$  — средние расстояния катион — анион и анион — анион в любом индивидуальном октаэдре.

Таблица 3

Значения длин ребер октаэдров для триоктаэдрических минералов

Минерал	$d_o^{cp}$	$t_{cp}^p$	$t_{cp}^3$	$t_n^p$	$t_n^3$	$t_k^p$	$t_k^3$
Mg-вермикулит	2,082	2,944	2,941	3,091	3,087	2,797	2,795
Fe-анцит. . . .	2,106	2,978	2,975	3,137	3,136	2,817	2,814
Сг-хлорит. . . .	2,079	2,939	2,939	3,088	3,088	2,791	2,791
Fe-хлорит. . . .	2,102	2,972	2,970	3,116	3,112	2,828	2,827
Ксантофиллит. . .	2,044	2,890	2,890	3,004	3,000	2,776	2,779
Биотит. . . . .	2,075	2,934	2,928	3,113	3,100	2,754	2,756

Совокупность выражений (7) и (8) позволяет рассчитать все длины ребер заселенных октаэдров ( $t_k, t_n, t_m$ ), их высоту и угол разворота  $\beta$ , если заданы  $d$  и  $b_3$ . Кроме того, по формуле  $t_p = 2t_k \sin(30 + \beta)$  можно определить длину ребер крышек пустых октаэдров и затем по формуле  $d_p = \frac{t_p + t_m}{2\sqrt{2}}$  рассчитать среднее расстояние от центра пустого октаэдра до окружающих его анионов.

Результаты расчета ребер октаэдров для ряда диоктаэдрических структур приведены в табл. 4. Совпадение рассчитанных и экспериментальных данных очень хорошее, если использовать в качестве исходных данных экспериментальные значения  $d_3$  и  $b_3$ . Расхождение расчетных и экспериментальных данных более заметно, если определять  $d$  по данным химического состава.

4. Определение параметра  $b_T$  и угла разворота тетраэдров  $\alpha$ . Характерной особенностью большинства структур слоистых силикатов является разворот оснований тетраэдров относительно нормали к слоям, что приводит к псевдогексагональной симметрии тетраэдрических сеток и уменьшению их размеров в плоскости  $ab$ . Результаты уточнения структур слоистых силикатов показали, что угол разворота тетраэдров для разных минералов варьирует в очень широких пределах от 0 до  $23^\circ$ . Существует несколько точек зрения на причины, вызывающие отклонение от гексагонального мотива тетраэдрических сеток в структурах слоистых силикатов. Одни авторы (Takeuchi, 1965) полагали, что разворот тетраэдров происходит из-за несоответствия размеров октаэдрических и тетраэдрических сеток. Поэтому при их сочленении в слоистые тетраэдрические сетки приспособляются к меньшим по размерам октаэдрическим сеткам за счет соответствующего разворота тетраэдров. Другие (Frazini, 1969) утверждали, что основная роль в развороте тетраэдров в слоистых силикатах принадлежит межслоевым катионам, которые стремятся иметь октаэдрическое окружение со стороны базальных кислородов. Большинство авторов (Radoslovich, 1961; Звягин, 1963; Bailey, 1966; Дриц, 1971; и др.) считали, что при определяющей роли размеров октаэдрических сеток на разворот тетраэдров

Таблица 4

Значения длин ребер октаэдров для диоктаэдрических минералов

Минерал	$d_o$	$t_n$	$t_n^p$	$t_k$	$t_k^p$	$t_m$	$t_m^p$
Маргарит. . . . .	1,912	2,421	2,419	2,781	2,782	2,843	2,831
Диккит. . . . .	1,902	2,363	2,364	2,770	2,778	2,846	2,838
Накрит. . . . .	1,918	2,416	2,428	2,813	2,815	2,792	2,789
Мусковит. . . . .	1,932	2,434	2,431	2,806	2,808	2,891	2,879
Фенгит. . . . .	1,956	2,498	2,494	2,844	2,846	2,884	2,876
Диоктаэдрический хлорит. . . . .	1,920	2,413	2,415	2,772	2,771	2,921	2,920

ров оказывают влияние и такие факторы, как размер и валентность межслоевых катионов, характер наложения последующих слоев и т.п.

Недавно Дж. В. МакКаули и Р. Е. Ньюхем (McCauley, Newnham, 1971) попытались раздельно оценить влияние несоответствия размеров октаэдрических и тетраэдрических сеток и природы межслоевых катионов на величину угла  $\alpha$ . С этой целью они исследовали зависимость угла  $\alpha$  от рассчитанной из химических анализов величины  $\frac{b_i}{b_0}$ , отражающей степень несоответствия

размеров тетраэдрических и октаэдрических сеток. Здесь  $b_0$  и  $b_i$  — значения параметров этих сеток в "свободном" состоянии, когда октаэдры и тетраэдры

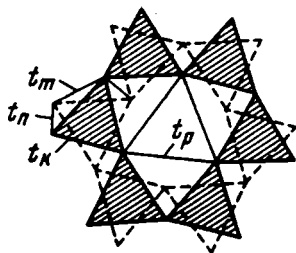


Рис. 4. Идеализированный мотив строения октаэдрической сетки при диоктаэдрическом характере распределения катионов

Объяснение в тексте

являются правильными многогранниками, а  $D_m$  и  $D_0$  — расстояния тетраэдрический и октаэдрический катион — анион, значения которых заимствованы для разных катионов из Интернациональных таблиц. Согласно данным этих авторов,

наблюдается прямая корреляция между углом  $\alpha$  и  $\frac{b_i}{b_0}$ . Установить аналогичную

зависимость между углом  $\alpha$  и отношением валентности межслоевого катиона к его ионному радиусу авторам не удалось. Они сделали вывод о том, что дитригональный разворот тетраэдров в основном определяется несоответствием размеров октаэдрических и тетраэдрических сеток. Дж. В. МакКаули и Р. Е. Ньюхем предложили формулу, по которой можно оценивать  $\alpha$  только по данным химического анализа минерала:

$$\alpha = 218 \frac{b_i}{b_0} - 5 \left( \frac{\text{валентность}}{\text{ионный радиус}} \right) - 221,5.$$

Действительно, катионный состав октаэдров и тетраэдров позволяет определить величины  $D_0$  и  $D_m$ , а следовательно, и  $\frac{b_i}{b_0}$ . Второе слагаемое в вышеприведенной формуле получается, если валентность межслоевого катиона поделить на его ионный радиус и умножить на 1,5. Для диоктаэдрических слюд из отношения  $\frac{b_i}{b_0}$  согласно Дж. В. МакКаули и Р. Е. Ньюхему, (McCauley, Newnham, 1971) следует вычесть 0,07.

Затем по формуле Е. В. Радословича (Radoslovich, 1961)

$$b_T = \frac{b_3}{\cos \alpha}$$

можно вычислить параметр тетраэдрической сетки  $b_T$ , при  $\alpha = 0^\circ$  и,

следовательно, определить среднюю длину ребра оснований тетраэдров.

Существует и другой способ оценки величины  $b_T$  и угла  $\alpha$ . Как видно из

табл. 5, величина  $\frac{b_T b_3}{b_T b_0}$  равна 1,043 и 1,087 соответственно для триоктаэдрических и диоктаэдрических минералов, содержащих 2:1 слои. Поскольку значения  $b_3, b_T, b_0$  могут быть определены из данных о составе и размерах ячейки минерала, то вычисление  $b_T$  не представляет затруднений.

Таблица 5

Значения  $\frac{b_T b_3}{b_0 b_T}$  для слоистых силикатов

Минерал	$b$	$d_T$	$d_0$	$b_T$	$\frac{b_T b_3}{24d_0 d_T} = \frac{b_T b_3}{b_0 b_T}$
<b>Диоктаэдрические минералы</b>					
Мусковит (нейтрон)	9,0153	1,644	1,930	9,181	1,087
Мусковит. . . . .	9,088	1,643	1,933	9,200	1,087
K, Na-мусковит. . .	8,976	1,645	1,923	9,225	1,090
Парагонит. . . . .	8,907	1,652	1,913	9,287	1,090
Маргарит. . . . .	8,886	1,697	1,912	9,502	1,084
Фенгит. . . . .	9,038	1,627	1,956	9,095	1,076
ЗТ-мусковит. . . . .	9,000	1,636	1,942	9,204	1,086
Диоктаэдрический хлорит. . . . .	8,956	1,647	1,92	9,220	1,088

Среднее  $1,087 \pm 0,002$

**Триоктаэдрические минералы**

Fe-биотит. . . . .	9,311	1,667	2,076	9,314	1,044
Li-слода. . . . .	9,21	1,650	2,06	9,259	1,045
Ксантофиллит. . . . .	9,003	1,724	2,050	9,785	1,040
Mg-вермикулит. . . . .	9,255	1,658	2,080	9,304	1,042
Fe-аннит. . . . .	9,404	1,685	2,106	9,462	1,045
Fe-хлорит. . . . .	9,336	1,670	2,100	9,374	1,042
Cr-хлорит. . . . .	9,247	1,66	2,075	9,300	1,042
Прохлаорит. . . . .	9,30	1,68	2,080	9,429	1,045
Тальк. . . . .	9,150	1,62	2,070	9,175	1,043

Среднее  $1,043 \pm 0,002$

В табл. 6 приведены значения длин ребер базальных тетраэдров  $l_6^p = \frac{b_T}{2\sqrt{3}}$ , вычисленные с помощью соотношения  $b_T = \frac{K b_0 b_T}{b_3}$  ( $K$  равно 1,043 и 1,083 соответственно для ди- и триоктаэдрических минералов). Соответствие  $l_6^p$  и  $l_6^3$  вполне удовлетворительное. В работе автора (Дриц, 1970) показано, что для тетраэдров любого состава средняя длина ребер тетраэдра  $l$  связана со средним расстоянием катион - анион  $r$  соотношением

$$l = 2\sqrt{\frac{2}{3}} r.$$

С другой стороны,  $2l = l_6 + l_a$ , где  $l_a$  - длина боковых ребер тетраэдра.

Определив из данных химического состава значение  $r$  и вычислив одним из приведенных выше способов  $b_T$  и  $l_6 = \frac{b_T}{2\sqrt{3}}$ , можно определить по приведенным выше формулам  $l_a$  и  $a$ . Этих значений достаточно для оценки  $r'_{br}$  и  $r'_{nbr}$ .

Таблица 6

Значения  $\rho_6^p = \frac{b_T}{2\sqrt{3}}$  рассчитанные для слоистых силикатов

Минерал	$d_t^p$	$d_o^p$	$b$	$\rho_6^p$	$\rho_6^s$
Триоктаэдрические минералы					
Fe-биотит. . . . .	1,667	2,080	9,311	2,693	2,688
Ксантофиллит. . . . .	1,730	2,040	9,003	2,831	2,823
Mg-вермикулит. . . . .	1,662	2,073	9,255	2,689	2,685
Fe-аннит. . . . .	1,680	2,110	9,404	2,722	2,731
Fe-хлорит. . . . .	1,669	2,093	9,336	2,702	2,706
Cr-хлорит. . . . .	1,659	2,075	9,247	2,688	2,684
Тальк. . . . .	1,620	2,075	9,147	2,654	2,648
Диоктаэдрические минералы					
Мусковит. . . . .	1,647	1,930	9,008	2,650	2,655
K, Na-мусковит. . . . .	1,647	1,926	8,976	2,659	2,663
Парагонит. . . . .	1,647	1,914	8,907	2,679	2,681
Маргарит. . . . .	1,685	1,911	8,886	2,746	2,743
ЗТ-мусковит. . . . .	1,642	1,938	9,000	2,662	2,657
Фенгит. . . . .	1,632	1,964	9,038	2,637	2,642
Диоктаэдрический хлорит. . . . .	1,643	1,923	8,956	2,659	2,661
Мусковит. . . . .	1,647	1,930	9,015	2,647	2,650

если катион находится в центре тяжести тетраэдра. Определив далее на основании данных рис. 1 величину смещения катиона, можно оценить соответствующие  $r_{br}$  и  $r_{nbr}$ , которые должны быть близки к длинам связей в тетраэдрах реальной структуры.

#### Литература

- Александрова В.А., Дриц В.А., Соколова Г.В. Структурные особенности однопакетного диоктаэдрического хлорита. - Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 3.
- Александрова В.А., Дриц В.А., Соколова Г.В. Кристаллическая структура дитриоктаэдрического хлорита. - Кристаллография, 1972, т. 18, вып. 1, № 81.
- Дриц В.А. О соотношении средних расстояний анион - анион и катион - анион в простейших многогранниках кристаллических структур - тетраэдрах и октаэдрах. - Кристаллография, 1970, вып. 5.
- Дриц В.А. Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд. - В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М., "Наука", 1971.
- Жулистов А.П., Звягин Б.Б., Соболева С.В., Федотов А.Ф. Структура диоктаэдрической слюды  $2M_2$  по данным высоковольтной электронографии. - Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3.
- Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глин. М., "Наука", 1963.
- Звягин Б.Б., Соболева С.В., Федотов А.Ф. Уточнение структуры накрита методом высоковольтной электронографии. - Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 3.
- Bailey S.W. Status of clay mineral structures. Clays and Clay minerals. - Proceed. of 14<sup>th</sup> Nat. Conf., 1966, v. 26, N 1.
- Baur W.H. The prediction of length variations in silicon-oxygen bonds. - Am. Mineral., 1971, v. 56, N 9-10.
- Blount A.M., Threadgold I.M., Bailey S.W. Refinement of the crystal structure of nacrite. - Clays and Clay Minerals, 1969, v. 17.
- Brown B., Bailey S.W. Chlorite polytypism: II. Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite. - Amer. Mineralogist, 1963, v. 48.

- Brown G.E., Gibbs G.V. Oxygen coordination and Si-O bond. — *Amer. Mineralogist*, 1969, v.54.
- Clark J.R., Appleman D.E., Papike J.J. Crystal-chemical characterization of clino-pyroxenes based on eight new structures refinements. — *Mineral. Soc. America Spec. Paper*, 1969, v. 2.
- Cruickshank D.W. The role of 3d-orbitals in bonds between (a) silicon, phosphorus, sulphur or chlorine and (b) oxygen or nitrogen. — *J. Chem. Soc.*, 1961, v. 24.
- Franzini M. The A and B mica layers and the crystal structure of sheet silicates. — *Proc. Conf. Mineral. and Petrol.*, 1969, v. 21.
- Gillespie R.J., Robinson E.A. The sulphur-oxygen bond in sulphuryl and thionyl compounds: correlation of stretching frequencies and force constants with bond lengths, bond angles and bond order. — *Canad. J. Chem.*, 1963, v. 41.
- Güven N. The crystal structure of  $2M_1$ -phengite and  $2M_1$ -muscovite. *Carnegie Inst. Year Book*, 1967, v. 12.
- Güven N., Burnham C.W. The crystal structure of 3T-muscovite. — *Z.Kristallogr.*, 1967, Bd. 125.
- McCauley J.W., Newnham R.E. Origin and prediction of ditrigonal distortion in micas. — *Amer. Mineralogist*, 1971, v. 56.
- McDonald W.S., Cruickshank D.W.J. A reinvestigation of the structure of sodium metasilicate,  $Na_2SiO_3$ . — *Acta crystallogr.*, 1967, v. 22.
- Newnham R.E. A refinement of the dickite structure and some remarks on polymorphism in kaolin minerals. — *Mineral. Mag.*, 1961, v. 32.
- Pauling L. The nature of the chemical bond. 3<sup>rd</sup> ed. Ithaca - N. Y., Cornell Univ. Press, 1960.
- Radoslovich E.W. Surface symmetry and cell dimensions of layer lattice silicates. — *Nature*, 1961, v. 191.
- Robinson E.A. Characteristic vibrational frequencies of oxygen compounds of silicon, phosphorus and chlorine: correlation of stretching frequencies and force constants with bond lengths and bond order. — *Canad. J. Chem.*, 1963, v. 41.
- Shirozu H., Bailey S.W. Chlorite polytypism: III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite. — *Amer. Mineralogist*, 1965, v. 50.
- Shirozu H., Bailey S.W. Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. — *Amer. Mineralogist*, 1966, v. 51.
- Smith A. The review of Al - O and Si - O tetrahedral distance. — *Acta crystallogr.*, 1954, v. 7.
- Smith A., Bailey S.W. The second review of Al - O and Si - O tetrahedral distance. — *Acta crystallogr.*, 1963, v. 16.
- Takeda H., Burnham C.W. Flour-polytitionite: a lithium mica with nearly hexagonal  $(Si_2O_5)^{2-}$  ring. — *Mineral. J.*, 1969, v. 6, N 1-2.
- Takeda H., Haga N., Sadanaga R. Structural investigation of polymorphic transition between  $2M_2$ -lm-lepidolite and  $2m_1$ -muscovite. — *Mineral. J.*, N.Y. 1971, v. 6, N 4.
- Takeuchi Y. Structures of brittle micas. — *Clays and Clay Minerals.*, Proc. 13<sup>th</sup> Conf. N.Y., 1965.
- Терпкин В.Е., Дриц В.А., Александрова В.А. Crystal structure of iron biotite and construction of structural models for trioctahedral micas. — *Proc. Internat. Clay Conf.*, 1969, v. 1.

А. В. СИДОРЕНКО, Г. С. ГРИЦАЕНКО, О. И. ЛУНЕВА,  
М. И. ИЛЬИН, СВ. А. СИДОРЕНКО, Т. Л. ПЕТРОВА

## КОМПЛЕКСНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ ДОКЕМБРИЙСКИХ ПОРОД

### Введение

За годы, прошедшие со времени проведения Второго Всесоюзного совещания по физическим методам исследования минералов, где впервые в широкой геологической аудитории были обсуждены вопросы электронной микроскопии (ноябрь, 1964 г.), она прошла большой путь своего совершенствования и развития. Если тогда в качестве большого достижения докладывались результаты освоения и применения отдельных, новых для того времени методик просвечивающей электронной микроскопии, то сейчас речь идет о состоянии и возможностях ряда самостоятельных ветвей электронной микроскопии (просвечивающей обычных ускоряющих напряжений, высоковольтной и растровой), о решении с их помощью важных геологических задач и о новых научных направле-

ниях, возникших на основе широкого применения электронной микроскопии, таких, например, как электронная петрография.

Термин "электронная петрография" появился в связи с изучением пород Луны (Radcliffe a.o., 1970; Christie a.o., 1971) и с тех пор прочно закрепился в научной литературе. Он совершенно точно отражает суть проводимых исследований – изучение породообразующих минералов методами электронной микроскопии – и с этих позиций заслуживает дальнейшего употребления. Комплексное применение просвечивающей и растровой электронной микроскопии к изучению осадочно-метаморфических пород докембрия также может быть отнесено к электронной петрографии.

При современном состоянии знаний определение первичной природы метаморфических горных пород является одним из наиболее сложных и актуальных вопросов, связанных с познанием геологии докембрия (Сидоренко, Лунева, 1972). Осадочно-метаморфические породы докембрия, с одной стороны, являются основным источником информации о процессах, происходивших в земной коре на ранних этапах ее развития, а с другой – отражают весь комплекс процессов сложной и длительной истории метаморфического преобразования минерального вещества; это дает необходимую основу для понимания процессов рудообразования. Целенаправленные исследования, связанные с происхождением и преобразованием осадочно-метаморфических докембрийских толщ, позволяют существенно уточнить и расширить представления об эволюции земной коры и закономерностях размещения в ней полезных ископаемых. В этой связи необходимость детального и всестороннего изучения минеральных составляющих этих пород очевидна.

Единственно возможным путем получения наиболее точных критериев для суждения о генезисе осадочно-метаморфических пород и слагающих их минералов является изучение всей совокупности данных об исследуемых типах пород с помощью комплекса геологических, литологических, минералогических и физических методов. Первые три метода уже нашли широкое применение в изучении докембрийских метаморфических пород. Что касается физических методов исследования породообразующих и аксессуарных минералов, в частности электронной микроскопии, то они в значительной мере еще ждут своей разработки и комплексного применения.

Отличительной чертой современного этапа развития электронной микроскопии является сочетание методов, дающих возможность получать качественные характеристики объектов, с методами, позволяющими производить диагностику выявляемых фаз и подходить к количественной оценке наблюдаемых явлений. Диагностическими возможностями обладают и просвечивающая (ПЭМ) и растровая (РЭМ) электронная микроскопия, причем оба этих метода могут использоваться как раздельно – для решения самостоятельных задач, так и совместно. Наиболее перспективным представляется комплексное применение ПЭМ и РЭМ, при котором реализуются сильные стороны обеих: высокая разрешающая способность и сочетание с микродифракцией первой, большая глубина резкости и прямое получение объемных изображений исследуемой поверхности в сочетании с микроанализом второй. Результаты как раздельного, так и комплексного применения ПЭМ и РЭМ обсуждаются в настоящей статье на примерах исследования ряда представительных пород и минералов, предварительно изученных традиционными методами и имеющих четкие геологические характеристики.

### **Просвечивающая электронная микроскопия**

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) развивается в настоящее время по двум главным направлениям. Это – ПЭМ обычных ускоряющих напряжений (100 кВ) и высоковольтная электронная микроскопия (ВВЭМ) с повышенными ускоряющими напряжениями от 150 до 3000 кВ. Наиболее ши-



рокое применение, практически во всех областях науки и техники, нашли 100 кв электронные микроскопы. ВВЭМ уже начали эксплуатироваться в ряде стран, причем приборы 150–200 кв становятся почти "рядовыми". Что касается приборов более высокого ускоряющего напряжения, в частности мегавольтовых, то интерес к ним непрерывно возрастает, а количество используемых приборов все время увеличивается. Значение ВВЭМ определяется рядом преимуществ, которыми она обладает по сравнению с 100 кв ПЭМ. Главнейшими из этих преимуществ являются: возможность изучения объектов большей толщины (до нескольких микрон), лучшее качество дифракционных картин (в результате уменьшения сферической аберрации), уменьшение размеров области микродифракции (повышение селективности). Применительно к минералам с помощью ВВЭМ получены важные данные при изучении лунных образцов.

Достижения ПЭМ хорошо известны из многочисленных публикаций. Метод позволяет решать большой круг минералогических задач общего и частного порядка (Грицаенко, 1969), в том числе ключевую задачу о степени вещественной и структурной однородности минералов (Грицаенко, 1972). Поскольку минералы являются природными телами, зарождающимися, развивающимися и изменяющимися как составная часть сложной земной коры, для возникновения и сохранения их однородности имеется гораздо меньше возможностей, чем для появления первичной или вторичной неоднородности. Именно в раскритику этой проблемы наиболее ярко проявились сильные стороны ПЭМ, и стала очевидной необходимость ее применения для оценки степени однородности минералов на принципиально новом уровне (Вопросы однородности и неоднородности минералов, 1972).

В основе наиболее значительных результатов, полученных с помощью ПЭМ, лежат эффективное использование микродифракции и применение методики декорирования, позволяющей изучать особенности минералов на атомарном и близком к нему уровнях. Особые достоинства микродифракции показаны на примере исследования плохо окристаллизованных (рентгеноаморфных) минералов, таких как хризоколла (Чухров и др., 1968), а декорирования – на примере изучения начальных стадий изменения полевых шпатов (Финько и др., 1972; Чекин и др., 1972). Следует подчеркнуть, что методика декорирования позволяет получать уникальные результаты, которые никакими другими методами не могут быть получены. Эта уникальность заключается в том, что возникновение новых фаз фиксируется в момент их зарождения, когда другие методы их еще не обнаруживают, причем визуализируемые новообразования могут иметь толщину всего в один или несколько элементарных слоев, а размеры – менее одного микрона. Устанавливается не только сам факт возникновения новой фазы, но и ее ориентировка относительно минерала, по которому она развивается (Самотоин и др., 1973).

Следует также отметить успешное применение дифракционного контраста в исследовании реальной структуры нитевидных (Малеев, 1971) и слоистых (Дриц, Дмитрик, 1972) минералов и работы по прослеживанию фазовых превращений под электронным лучком (Горшков и др., 1973).

Электронная микроскопия горных пород, или, иначе говоря, электронная петрография, делает в нашей стране первые, но достаточно уверенные шаги. Здесь можно указать на изучение стекловатых пород липаритового состава (Митрейкина, 1969) и микроструктур кремнистых пород (Хворова, Дмитрик, 1972). В том и другом случае на основе электронно-микроскопических данных сделаны интересные генетические выводы.

Опыт применения просвечивающей электронной микроскопии для изучения минералов, руд и пород показывает, что ПЭМ (включая микродифракцию) является в настоящее время основным методом исследования на просвет не только тонкодисперсных минеральных образований, но и ряда таких микроособенностей геологических макрообъектов, которые по своим размерам или количеству стоят за пределами возможностей других, в том числе традиционных, методов.

При всех достоинствах ПЭМ она имеет ряд ограничений, определяемых спецификой метода и используемых приборов. Главнейшими из таких ограничений являются: невозможность прямого изучения массивных образцов; большой разрыв в масштабах наблюдений между световой и электронной оптикой; трудность, а подчас и невозможность даже косвенного изучения образцов с грубым микрорельефом как из-за малой глубины резкости, так и вследствие разрушения реплик при их отделении от подобных поверхностей.

Растровый электронный микроскоп, работающий по принципу телевизионной развертки изображения, позволяет изучать поверхности любого типа, причем изображение таких поверхностей на экране кинескопа воспринимается как трехмерное (Thornton, 1968; Спивак и др., 1969).

Главными преимуществами РЭМ являются: большая глубина резкости, позволяющая изучать поверхности самого разнообразного типа возможность исследования больших участков поверхности (вплоть до сантиметровых) с постепенно возрастающими увеличениями — от светооптических (50–100–1000) до электронно-микроскопических (100 000 раз); простота препарирования, заключающаяся только в покрытии исследуемых поверхностей тонким (50–200 Å) проводящим слоем металла для предотвращения скапливания заряда на поверхности; большая пропускная способность и возможность серийного просмотра образцов при заданном режиме наблюдения.

РЭМ, открывая новые возможности для прямого изучения поверхности твердых тел, все шире начинает применяться в геологических исследованиях. Здесь уже сейчас можно выделить несколько главных направлений, по которым применение РЭМ достигло наибольшей результативности и которые по праву можно считать магистральными. Это микропалеонтология, инженерная геология и грунтоведение, электронная петрография и онтогенез минералов.

Раньше всех других исследователей, изучающих земную кору, РЭМ применили палеонтологи, причем в чисто практических целях — для корреляции продуктивных осадочных толщ (Sandberg, Hay, 1968). Роторное бурение, с его высокими скоростями, практически приводило к уничтожению крупных руководящих форм, тогда как микроскопические остатки хорошо сохранялись и могли быть изучены. Известно, что корреляция пород по микроформам проводится по совокупности их групповых признаков, являющихся стратиграфическими указателями возраста. Вплоть до последнего десятилетия палеонтологи имели возможность изучать органические остатки с наименьшими размерами 0,2–0,1 мм. Применение РЭМ позволило снизить этот уровень до нескольких микрон.

Второй практически важной областью, где применение РЭМ оказалось весьма эффективным, является изучение природы прочности грунтов и скальных пород в инженерно-геологических целях (Gillott, 1968, 1970; Бочко, 1971; Бочко и др., 1972). Сравнение результатов, полученных при изучении грунтов разными методами, в частности с помощью ПЭМ, показало, что РЭМ позволяет прямым путем выявлять и изучать такие особенности пород, которые другими методами устанавливаются только косвенно. Это — изучение порового пространства, зон сдвига при компрессионном сжатии грунтов, наблюдении характера микротрещиноватости и контактов зерен в скальных породах и др. Объем и многообразие получаемой в РЭМ информации привели к заключению, что нельзя ограничиваться только субъективными "ручными" методами обработки результатов, в связи с чем были отработаны системы и алгоритмы для решения задачи определений статистических размеров микродеталей, их средних значений и дисперсий непосредственно по фотоизображениям (Афанасьев, Бочко, 1970; Афанасьев и др., 1972). Эта же система обработки результатов была успешно применена для изучения особенностей каолиновых глин различных генетических типов.

К изучению горных пород РЭМ была широко привлечена в связи с изучением Луны. Список работ в этой области очень велик, и всех интересующихся этим вопросом можно отослать к трудам специальных конференций,

проводящихся по Аполло-программам. Из отечественных публикаций можно указать на исследования лунного реголита (Антошин и др., 1972; Лунный грунт из Моря Изобилия, 1974; и др.).

В последние годы большое внимание уделяется онтогении минералов (Григорьев, 1961; Онтогенические методы изучения минералов, 1970). Рассматриваются зарождение и рост минеральных индивидов, их изменения, генезис минеральных агрегатов, причем генетические особенности минералов и их агрегатов устанавливаются по признакам, которые фиксируются в самих минералах и отражают все события их истории.

РЭМ является самым "онтогеничным" из всех современных физических методов, так как она позволяет прямым путем изучать морфологию, пространственные и временные соотношения микроиндивидов во всем многообразии их сочетаний, исследовать структурно-текстурные особенности микроагрегатов с одновременным установлением элементного состава минералов и автоматическим обчетом результатов для выхода статистических данных. В качестве яркого примера применения РЭМ в онтогеническом плане можно указать на работу по благородному опалу (Nissen, Wessicken, 1970), в которой приведена великолепная по своей выразительности электронная микрофотография трехмерной упаковки частиц коллоидного кремнезема, обуславливающей замечательную игру цветов этого минерала. Выразительные снимки получены для синтетического миллерита (Гришаенко и др., 1973), для ряда минералов зоны окисления редкометалльных месторождений и др. Во всех этих и многих других случаях наблюдаемые детали микрообъектов выявляются с такой же объемностью, как если бы рассматривались штучные геологические образцы невооруженным глазом.

Возможности РЭМ в изучении минералов могут быть еще более расширены за счет работы в режиме катодолуминесценции, позволяющей выявлять тончайшую зональность (Remond a.o., 1970), скрытую трещиноватость (Krinley, Hyde, 1971), каемки нарастания и ряд других особенностей, представляющих большой интерес с позиций онтогении.

### Комплексное применение ПЭМ и РЭМ

При всей важности задач, которые могут быть решены отдельным применением ПЭМ и РЭМ, наиболее эффективным является их комплексное использование, при котором, как это уже отмечалось, реализуются сильные стороны обеих.

Тонкодисперсные составляющие докембрийских пород изучались на просвет методом реплик и в суспензиях. Массивные образцы (сколы и полированные шлифы) исследовались в растровом электронном микроскопе "Стереоскан" с блоком для микроанализа. В качестве проводящего покрытия в РЭМ использовалась напыленная в вакууме пленка металла (золота, серебра, или алюминия) толщиной около 200Å. Условия съемки выбирались в зависимости от специфики образца. В необходимых случаях, кроме изображений во вторичных электронах и характеристическом рентгеновском излучении, записывались кривые содержания элементов.

Для установления степени информативности каждого метода в качестве модельных образцов нами были взяты хорошо изученные и описанные в зарубежной литературе черные кремнистые сланцы свит Фиг-Три (3,1-3,2 млрд. лет) и Онфервахт (3,5-3,7 млрд. лет) из Южной Африки.

Наибольший интерес при исследовании указанных пород представляло выяснение природы органического вещества и выявление органиогенных структур, поскольку эти сланцы считаются самыми древними осадочными породами, несущими проявления следов жизни на Земле (Schopf, Barghoorn, 1967; Engel et al., 1968; Brooks, Muir, 1971). При изучении этих пород указанные авторы обратили внимание на то, что именно нерастворимая органика, вследствие меньшей вероятности ее миграции, может считаться разновозраст-

ной с самой исследуемой породой, тогда как растворимые легкоподвижные органические соединения могут представлять собой загрязнения и иметь своим источником более молодые образования, чем те, в которых они встречены. В породах обеих свит было установлено присутствие органических тел, по форме и размерам сопоставимых с некоторыми представителями сине-зеленых водорослей. Было высказано предположение о фотосинтетической природе этих организмов, подтвержденное данными по изотопии углерода и определением состава органики, отнесенной к хлорофиллу.

В просмотренных нами образцах из Южной Африки также выявлены органические структуры (табл. I, а, б), обладающие характерными формами и размерами, полностью согласующимися с литературными данными. Можно с уверенностью присоединиться к выводу о том, что хорошая сохранность, размеры (в 2–6 раз превышающие размеры зерен включающей их породы) и соотношение структурированных микрофоссилий с матрицей исключает возможность их миграции через межзерновые пространства и указывает на сингенетичность образования.

Однако РЭМ не позволила вскрыть природу смоляно-черной окраски образцов и установить характер углеродистого вещества, и здесь на помощь пришла просвечивающая электронная микроскопия. Реплики с извлечением показали, что органическое вещество присутствует в виде очень дисперсных частиц (табл. II, а), местами агрегированных и часто столь мелких и тонких, что их с трудом удается различать на экране микроскопа. Микродифракционные картины подтвердили принадлежность этих частиц к углероду и показали низкую степень их структурной упорядоченности. Уловить наличие углерода на рентгеновских дифрактограммах нам не удалось; был выявлен только альфа-кварц. Присутствие органики подтверждено с помощью инфракрасной спектроскопии.

Для электронно-микроскопического исследования углеродистого вещества в осадочно-метаморфических породах докембрия СССР были отобраны два, наиболее хорошо изученные традиционными методами, объекта: кианитовые сланцы Кейв (Кольский полуостров) и шунгиты Заонежья (Карелия). Первые являются типичными для так называемой точечной тонкодисперсной формы присутствия углеродистых проявлений в докембрийских осадочно-метаморфических породах, вторые представляют собой типичную форму проявлений изначально крупных скоплений органического материала (Сидоренко А.В., Сидоренко Св.А., 1971).

Кианитовые сланцы Кейв уже изучались в просвечивающем электронном микроскопе (Гинзбург, Горшков, 1960). При этом было показано, что черная окраска кианита связана с присутствием шаровидных микровключений графита размерами 0,2–0,4 мк. Указанные авторы пришли к выводу, что наличие столь мелких выделений является признаком многочисленных центров кристаллизации, что в свою очередь может быть обусловлено как первичностью органического углерода, так и незначительностью собирательной кристаллизации при последующем метаморфизме.

Реплики с поверхностей сколов изученных нами образцов кейвских сланцев отображают их микрозернистость как доступную световой оптике, так и находящуюся за ее пределами. На сколах черных минералов – кианита и кварца – видны многочисленные микровключения, часть которых извлекается на реплики (табл. II, б, черные частицы). Микродифракционные картины, полученные от извлеченных частиц, показывают, что последние представлены графитом мозаичного строения; часть извлекающихся пластинок принадлежит слюдыстым минералам, что устанавливается по их микродифракции. По сравнению с углеродистым веществом образцов из Южной Африки углеродистые частицы сланцев Кейв более крупные и структурно более упорядочены. На приведенных микрофотографиях реплик шаровидная форма графита не выявляется, но она отчетливо видна на снимках, сделанных в РЭМ (табл. III, а). В черном кианите наряду с шариками графита встречены своеобразные структуры (табл. III, б), возможно, биогенного (?) типа.

Механизм образования шаровидных выделений графита изучался с помощью РЭМ для углерода, растворенного в расплаве никеля и железа (Минкофф, Никсон, 1968). Было показано, что кристаллы графита пластинчатой формы растут при отсутствии посторонних примесей. Примеси магния и редкоземельных элементов, адсорбирующихся на ступенях роста, препятствуют образованию и нормальному утолщению пластинок, вызывают последовательные изменения в процессе роста, в результате которых чешуйчатая структура полностью исчезает и появляются сферолиты. Подобная модель механизма роста заслуживает внимания и при рассмотрении процессов образования шаровидных форм графита черных минералов кейвских сланцев.

Реплики со свежих сколов шунгита показывают, что для его поверхности характерна очень тонкая шагреневость, указывающая на его неоднородность. Микродифракционные картины, полученные от извлеченных частиц шунгита, очень диффузны и свидетельствуют о крайне низкой упорядоченности слагающего его органического вещества. В шунгитах выявлены многочисленные микровключения, диагностировать которые с помощью ПЭМ не удалось, так как толщина включений, извлекаемых на реплику, слишком велика для изучения их на просвет. Поэтому для диагностики микровключений и их морфологической характеристики использовалась РЭМ в сочетании с микроанализом.

В качестве примера здесь приведены данные для наиболее распространенных в шунгитах мелких вкрапленников пирита. Последний отличается удивительным многообразием морфологии своих индивидов: наиболее часты октаэдрические микрокристаллы, иногда слегка притупленные по вершинам слабо развитыми гранями куба (Грицаенко и др., 1973). Часто на такие маленькие граньки автоэпитаксиально нарастают крошечные изометрические кристаллики пирита (табл. IV, а). Принадлежность этих микроформ к пириту доказывается картинами распределения на исследуемых участках железа (табл. IV, б) и серы (полностью повторяет картину распределения железа).

Кроме углеродсодержащих пород нами были исследованы кварциты из метаморфических комплексов курской серии нижнего протерозоя КМА. Они прежде всего представляют интерес как порода, в которой присутствует обломочный кварц являющийся одним из конечных продуктов осадочной дифференциации, а также цементирующий материал, состоящий из хемогенного кремнезема, глинистого вещества (со всеми присущими ему микропримесями) и набора тонкообломочных зерен минералов тяжелой фракции. При региональном метаморфизме кремнезем цемента переотлагался в форме регенерационных кайм и заполнял поры в виде мелкозернистого агрегата.

Не рассматривая особенности самого кварца (это требует специального обсуждения), отметим лишь, что методами ПЭМ и РЭМ в цементе кварцитов обнаружены мелкие (0,06–0,1 мм) окатанные зерна ширкона, монацита, обломки сульфидов и др. В качестве примера здесь приводится снимок в РЭМ со скола кварцита, в котором виден хорошо окатанный обломок аксессуарного монацита (табл. V, а). Обломок заключен в тонкозернистую массу кварца, образовавшегося при раскристаллизации цемента и в процессе возникновения кварцевых каемок вокруг зерен кластогенного кварца. Распределение церия (табл. V, б) и лантана (повторяет картину распределения церия) на том же участке скола точно отвечает контурам монацитового обломка; на остальной поверхности эти элементы отсутствуют. Новообразованные минералы цемента (пирит, гематит, рутил и др.) в отличие от обломочных обнаруживают четкую кристаллографическую огранку, что наглядно иллюстрируется снимком одного из выделений минерала группы рутила (табл. VI, а); в составе этого минерала обнаружен только титан, что подтверждается картиной его распределения (табл. VI, б).

Хорошая сохранность в метаморфических породах морфологических особенностей унаследованных и новообразованных минералов (как породобразующих, так и аксессуарных) делает особенно важным совместное применение ПЭМ и РЭМ, позволяющее выявлять эти особенности на принципиально новом

уровне. В частности, весьма обнадеживающие данные, свидетельствующие о перспективности этих методов, получены с их помощью при решении проблемы палеогеографических реконструкций докембрия (Лулева, 1972).

## Заключение

Весь материал, накопившийся за годы применения электронной микроскопии к изучению геологических и минералогических проблем, показывает, что этот метод является надежным источником информации о тончайших особенностях минералов, руд и пород, без знания которых целый ряд важных задач не может быть полноценно решен.

Особенно следует подчеркнуть значение электронной микроскопии в исследовании метаморфических пород, к которым этот метод у нас в стране до сих пор почти не применялся. Это особое значение определяется следующим: а) при метаморфизме магматические и осадочные породы ведут себя неодинаково – эндогенные минеральные ассоциации магматических пород и экзогенные (глинистые, хемогенные и эпигенетические) минералы осадочных пород в одинаковых условиях метаморфизма преобразовываются по-разному; б) осадочные породы при одинаковом региональном метаморфизме дают различные серии пород и минералов в зависимости от первичного состава, текстурных и структурных особенностей исходных пород; в) генетически различные породы близкого химического состава могут при региональном метаморфизме давать одинаковые минеральные ассоциации и соответственно сходные метаморфические породы; г) в процессе регионального метаморфизма осадочных пород метаморфическая дифференциация вещества крайне ограничена, не выходит за пределы самых тонких слоев и слоев исходной породы, не уничтожает, несмотря на перекристаллизацию, первичного строения пород и толщ даже при самой высокой степени метаморфизма.

Именно поэтому так важно изучение точными современными методами метаморфических толщ, многообразных по составу, исходным породам и процессам формирования. Совершенно необходимыми являются данные точных методов для надежного восстановления палеогеографических обстановок далекого прошлого и воссоздания геологической истории регионов (в совокупности с геологическими наблюдениями) в самые ранние этапы развития Земли.

Не принижая значения раздельного применения ПЭМ и РЭМ, следует признать, что наибольшую эффективность дает их комплексное использование (в сочетании с микродифракцией и микроанализом, соответственно). При этом чем систематичнее и строже с позиций геологической изученности подобран материал, тем выше его информативность и тем полнее и достовернее могут быть интерпретированы данные электронной микроскопии.

Поскольку для решения крупных задач необходимы не единичные результаты, а статистика, требующая просмотра большого количества образцов, неизбежно должна возрастать роль машинного обсчета, в том числе с выводом информации на компьютеры непосредственно с приборов. Дальнейшее развитие электронной микроскопии, несомненно, будет направлено на усиление ее возможностей по получению количественных данных.

## Литература

- Антошин М.К., Ильин Н.П., Спивак Г.В. Растровая электронная микроскопия лунного реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16". – Геохимия, 1972, № 5.
- Афанасьев Н.Ф., Бочко Р.А. Методика изучения структуры пористых тел по их электронно-микроскопическим изображениям. – Изв. АН СССР, серия физ., 1970, т. 34, № 7.
- Афанасьев Н.Ф., Бочко Р.А., Чигирев А.А. Автоматизация структурного анализа микрообъектов по их электронно-микроскопическим изображениям. – Вестн. МГУ. Физика, астрономия, 1972, № 3.

- Бочко Р.А. Возможности электронной микроскопии при инженерно-геологическом изучении глин. – Автореф. канд. дисс., МГУ, 1971.
- Бочко Р.А., Спивак Г.В., Лукьянов А.Е., Рау Э.И., Кушнир Ф.Ф. Методики подготовки пористых материалов к исследованию в растровом электронном микроскопе. – Изв. АН СССР, серия физ., 1972, 36, № 9.
- Вопросы однородности и неоднородности минералов. – М., "Наука", 1972.
- Гинзбург И.В., Горшков А.И. О графите кванитовых сланцев Кейв (Кольский полуостров). – Труды Минер. музея им. А.Е. Ферсмана, 1960, вып. 12.
- Горшков А.И., Звягин Б.Б., Чухров Ф.В. Отображение фазовых превращений под электронным пучком в картинах микродифракции электронов (на примере окислород-гидроокислов железа). – Третье Всес. совещ. по физич. методам исслед. осадочных пород. Тезисы докл. Александров, 1973.
- Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. – Изд-во Львовск. ун-та, 1961.
- Грицаенко Г.С. Возможности и значение современной электронной микроскопии в решении минералогических задач. – В кн.: Проблемы геологии минеральных меторождений, петрологии и минералогии, т. 2, М., "Наука", 1969.
- Грицаенко Г.С. Однородность и неоднородность минералов в свете данных электронной микроскопии. – В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов, М., "Наука", 1972.
- Грицаенко Г.С., Сидоренко А.В., Лунева О.И., Ильин М.И., Сидоренко Св.А., Петрова Т.Л. Возможности современной электронной микроскопии в решении геологических задач. – Сов. геология, 1973, № 11.
- Дриц В.А., Дмитрик А.Л. Электронно-микроскопическое изучение дислокаций в политипных модификациях молибденита. – В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. – М., "Наука", 1972.
- Лунева О.И. Основные принципы палеогеографических реконструкций докембрия. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 12.
- Лунный грунт из Моря Изобилия. – М., "Наука", 1974.
- Малеев М.Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. – М., "Наука", 1971.
- Минкофф И., Никсон В.С. Наблюдение взаимодействия между адсорбированными примесями атомами и растущими кристаллами графита с помощью растрового электронного микроскопа. – В кн.: Рост кристаллов. т. VIII, ч. II. М., "Наука", 1968.
- Митрейкина О.Б. Об электронно-микроскопическом изучении липаритов. – Докл. АН СССР, серия геол., 1969, т. 185, № 4.
- Онтогенетические методы изучения минералов. – М., "Наука", 1970.
- Самотонин Н.Д., Финько В.И., Чекин С.С. Эпитаксия каолинита и галлуазита на полевых шпатах. – Третье Всес. совещание по физич. методам исслед. осадочных пород. Тезисы докл., Александров, 1970.
- Сидоренко А.В., Лунева О.И. О фациях регионального метаморфизма и первичном составе пород. – Сов. геология, 1972, № 6.
- Сидоренко А.В., Сидоренко Св.А. Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах и некоторые геолог. проблемы. – Сов. геология, 1971, № 5.
- Спивак Г.В., Сапарин Г.В., Быков М.И. Растровая электронная микроскопия. – Ж-л Успехи физических наук, 1969, т. 99, вып. 1.
- Финько В.И., Самотонин Н.Д., Чекин С.С. Преобразование микроклина в каолинит при выветривании. – Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 7.
- Хворова И.В., Дмитрик А.Л. Микроструктуры кремнистых пород. Опыт электронно-микроскопического исследования. – Труды ГИН, 1972, вып. 246.
- Чекин С.С., Самотонин Н.Д., Финько В.И. Образование галлуазита при выветривании олигоклаза. – Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 11.
- Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горшков А.И., Ермилова Л.П., Рудницкая Е.С. О хризокollaх. – Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 6.
- Brooks J., Muir M.D. Morphology and chemistry of the organic insoluble matter from the Onverwacht series Precambrian chert and the Orguel and murray carbonaceous meteorites. GRANA, v. 11, N 1, 1971.
- Christie J.M., Fisher R.M., Griggs D.T., Heuer A.H., Lally J.S., Radcliffe S.V. Comparative electron petrography of Apollo 11 and Apollo 12 and terrestrial rocks. – Second Lunar Sci. Conf., Apollo Program, Houston, Texas, 1971.
- Engel A., Nagy B., Nagy L. Alga-like forms in Onverwacht series, South Africa: Oldest recognized lifelike forms on Earth. – Science, 1968, v. 161, N 3845.
- Gillott J.E. Clay in engineering geology. Amsterdam, Elsevier, 1968.
- Gillott J.E. Examination of rock surfaces with the scanning electron microscope. – J. Microsc., 1970, v. 91, N 3.

- Krinsley D.H., Hyde P.W. Cathodoluminescence studies of sediments. – Proc. Fourth Annual Scanning Electron Microscopy Sympos., Chicago, 1971.
- Nissen H.U., Wessicken R. Opale als Pseudokristalle (SEM-Untersuchungen). – Beitr. E.M. Direktoberfl., München, 1970, v. 3.
- Radcliffe S.V., Heuer A.H., Fisher R.M., Lally J.S., Christie J.M., Griggs D.T. HVEM study of substructure of Apollo 11 and 12 Lunar samples. – VII-th Internat. Congr. Electron. Microsc., Grenoble, 1970, v. 2.
- Remond G., Kimoto S., Okuzumi H. Use of the S.E.M. in cathodoluminescence observations in natural samples. – Third Annual Scanning Electron Microscopy Sympos., 1970, Chicago.
- Sandberg P.A., Hay W.W. Application of the SEM in paleontology and geology. – Proc. Sympos. on Scanning Electron Microscopy, 1968, Chicago, 1968.
- Schopf J.W., Barghoorn. Alga-like fossils from the Early Precambrian of South Africa. – Science, 1967, v. 156, N 3774.
- Thornton P.R. Scanning Electron Microscopy. London, Chapman a. Hall Ltd., 1968.

А. Г. КОССОВСКАЯ, В. А. ДРИЦ

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЛЮД, ХЛОРИТОВ И КОРРЕНСИТОВ КАК ИНДИКАТОРОВ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК

Задачей настоящего сообщения является иллюстрация перспектив использования кристаллохимии наиболее широко распространенных и обычных минералов осадочных и метаморфических пород – диоктаэдрических слюд и хлоритов как индикаторов геологических обстановок, в частности различных обстановок осадочного процесса, регионального метаморфизма и гидротермальных условий.

Рассмотрим возможность использования этих минералов для следующих целей:

- 1) выяснения кристаллохимических особенностей структур идентичных минералов, формирующихся в различных фациальных условиях зоны седиментогенеза;
- 2) выяснения общих закономерностей кристаллохимической эволюции структуры минералов в процессе повышения температур и давлений в эпигенезе и региональном метаморфизме вплоть до пределов возможного существования минерала;
- 3) как индикаторов пара- и ортопород. Разумеется, последняя возможность может быть реализована только как еще один дополнительный признак в общем комплексе литолого-петрографических исследований, предусмотренных при реконструкции первичного происхождения метаморфических пород (Сидоренко, 1963; Сидоренко и др., 1972);
- 4) выяснения специфики этих минералов, связанной с образованием их при гидротермальных процессах.

Слюды. Диоктаэдрические гидрослюды – это один из самых распространенных минералов осадочных пород.

Среди осадочных слюдястых минералов, образующихся при диагенезе, существует три группы: Al-гидрослюды или иллиты, глаукониты и промежуточная группа Fe-иллитов, связанная с терригенно-эвапоритовыми формациями (рис. 1). Как это видно на рис. 1, степень железистости является весьма чувствительной константой, отражающей фациальные условия формирования. Вероятно, подробное исследование гидрослюд различных хемогенных пород – известняков, доломитов, гипсов и различных галогенных образований – позволит найти специфические, более тонкие отличия для каждой группы, чем это можно сделать на современном этапе изученности слюдястых минералов зоны диагенеза.

Общими особенностями гидрослюд, образующихся в диагенезе, являются:

- 1) низкий тетраэдрический заряд (0,2–0,6), т.е. высокое содержание Si в



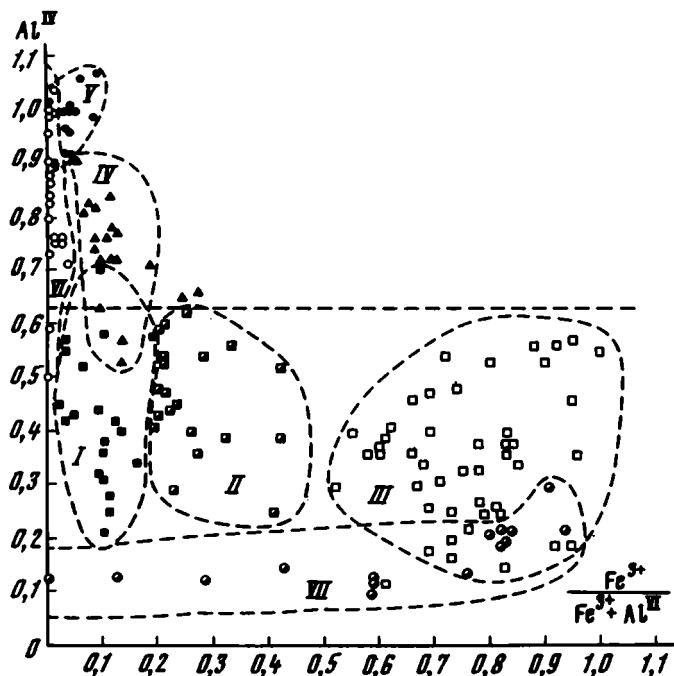


Рис. 1. Кристаллохимическая характеристика диоктаэдрических слюд различного генезиса

Поля осадочных слюдяных минералов политипа  $1M_d - 1M$ , зона диагенеза - начального эпигенеза: I - Al-иллитов, II - Fe-иллитов эвапоритовых формаций; III - глауконитов; IV - поле слюдяных минералов политипов  $1M$  и  $2M_1$  зоны глубинного эпигенеза; V - поле слюдяных минералов политипа  $2M_1$  зоны метаморфизма; VI - поле гидротермальных Al-слюд политипов  $1M_d, 1M, 2M_1, 2M_2, 3T$ ; VII - поле селадонитов. Разными значками показаны изученные образцы пород

тетраэдрах; 2) политипные структуры  $1M_d$ , отличающиеся слабой упорядоченностью; 3) присутствие разбухающих слоев в структуре; 4) высокое содержание двухвалентных катионов; 5) относительно высокая железистость даже Al-группы. Все эти особенности являются унаследованными от первичной фазы монтмориллонита, которую, по-видимому, проходят все гидрослюды при своем формировании в диагенезе и раннем эпигенезе.

При переходе к зоне глубинного эпигенеза наблюдается постепенное увеличение тетраэдрического заряда (0,55-0,9), появление упорядоченных структур сначала  $1M$  и далее  $2M_1$ , исчезновение разбухающих промежутков.

Как упоминалось выше, чем "уже" определен диапазон условий, в которых формировались слюдяные минералы, тем точнее удастся выявить на фоне общих закономерностей нюансы кристаллохимической специализации, свойственной определенным обстановкам. Недавно это подтвердилось на примере гюмбелита - диоктаэдрической слюды политипа  $2M_2$ , детально изученной В.А. Прицем, Б.Б. Звягиным и П.П. Токмаковым (1966) и считавшейся минералогическим раритетом. Оказалось, что гюмбелит встречается довольно часто, причем он всегда приурочен к глубоко эпигенетически измененным глинисто-терригенным породам, содержащим органическое вещество на антрацитовой или полуантрацитовой стадии переработки (Волкова и др., 1974).

В собственно метаморфических породах мусковиты относятся к политипу  $2M_1$ , отличаются высоким зарядом (не менее 0,8) и существенной "очисткой"

октаэдров от окисного железа и двухвалентных катионов (Коссовская, Дриц, 1971). Интересный материал, позволяющий проследить историю мусковита в метаморфических породах, получен группой итальянских исследователей (Cargianni et al., 1971). Их выводы базируются на статистической обработке около 400 анализов мусковитовых слюд, связанных с различными фациями метаморфизма, начиная от кварц-альбит-эпидот-мусковитовой субфаций и кончая силлиманит-альмандиновой. Всего выделено семь групп, охватывающих низкие, средние и высокие ступени метаморфизма, вплоть до ортоклазовой изограды. Полученные результаты позволяют проследить кристаллохимическую эволюцию мусковита — "проходного" минерала, свойственного всем стадиям регионального метаморфизма (Винклер, 1969). Самым важным является то, что изменения, начавшиеся еще в собственно осадочном процессе, продолжают на всех стадиях метаморфизма. Сущность этих изменений заключается в том, что по мере возрастания температур уменьшается содержание Si и Fe, увеличивается тетраэдрический заряд, уменьшается количество двухвалентных катионов (рис. 2). В силлиманит-альмандиновой фации мусковит приближается к идеальной формуле перед своим исчезновением и появлением ортоклаза. Мусковиты гранитов и пегматитов существенно отличаются от мусковитов метаморфических пород и имеют собственные поля распространения (рис. 3). Авторы предлагают использовать определенные пределы степени "чистоты" мусковитов для картирования фаций регионального метаморфизма.

Степень кристалличности иллитов в мезозойских осадочных комплексах Альп успешно использовалась К.Сегонзаком (Segonzac, 1969) для картирования зон регионального эпигенеза и начального метаморфизма.

Таким образом, группа диоктаэдрических слюдястых минералов, широко развитая от осадочных до глубоко метаморфизованных пород, является тончайшим кристаллохимическим индикатором, сохраняющим четкую направленность изменений своей структуры на всех этапах эпигенеза и метаморфизма.

Весьма интересно, что тенденция приобретения  $^4Al$  четверной координации (т.е. увеличения тетраэдрического заряда), хорошо известная для минералов высокотемпературного метаморфизма, начинается на самых ранних этапах эпигенеза не только при перестройке характера гидрослюд (иллитов), но и при гидрослюдизации монтмориллонита в зоне начального эпигенеза.

Слюдистые минералы, образование которых связано с гидротермальными процессами, имеют свою, достаточно ярко выраженную специфику. Мусковиты и серициты гидротермальных образований отличаются разнообразием политипных модификаций  $1Md$ ,  $1M$ ,  $2M_1$ ,  $2M_2$ ,  $3T$ , широкими колебаниями тетраэдрического заряда и очень низкой железистостью (см. рис. 1). Разнообразие политипных модификаций и широкие колебания тетраэдрического заряда являются залогом того, что при детальном изучении парагенезов этих различных серицитов и мусковитов с другими ассоциирующими минералами и породами гидротермальных жил они смогут служить индикаторными минералами разных геологических условий, в частности температуры и химического состава растворов. Возможно, определенные типы слюд удастся связать с различными типами рудоносности. Постановка специальных работ в этом направлении является очень перспективной.

Достаточно специфична и кристаллохимия селадонитов, которые долгое время считались неотличимыми по своим химическим и структурным особенностям от глауконитов. Как это видно на рис. 1, селадониты занимают четко ограниченное поле и характеризуются очень низким тетраэдрическим зарядом при довольно значительных колебаниях степени железистости.

Хлориты. Обширное и кристаллохимически очень разнообразное семейство хлоритов, так же как и диоктаэдрических слюд, развито в породах самого различного генезиса. Хлориты постоянно присутствуют в осадочных породах, испытавших эпигенетические преобразования, очень широко развиты в породах фации зеленых сланцев, возникших как за счет первично-осадочных, так и первично-магматических образований, являются постоянными компонентами про-

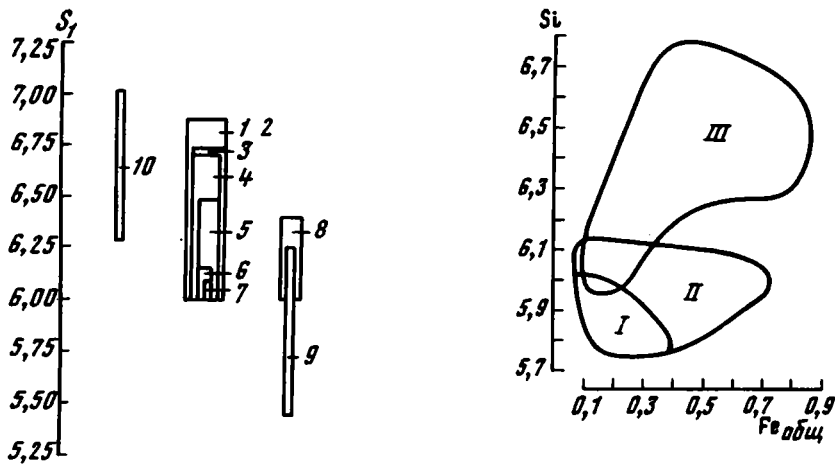


Рис. 2. Динамика изменения содержания Si и тетраэдрического заряда в мусковитах метаморфических и изверженных пород (по Capriani et al., 1971)

1 - 6 - субфации: 1 - кварц-альбит-мусковит-хлоритовая, 2 - кварц-альбит-эпидотовая, 3 - кварц-альбит-эпидот-альмандиновая, 4 - ставролит-альмандиновая, 5 - кианит-альмандин-мусковитовая, 6 - силлиманит-альмандин-мусковитовая, 7 - ортоклазовая изограда; 8 - граниты, 9 - пегматиты и жилы, 10 - глаукофановая фация

Рис. 3. Соотношение Si и Fe<sub>общ</sub> в мусковитах разного генезиса (по Capriani et al., 1971)

Поля развития: I - гранитов, II - пегматитов и жил, III - метаморфических пород

дуктов изменения основных и ультраосновных пород, повсеместно связаны с различными типами железных руд, имеют широкое распространение среди различных гидротермальных образований.

Этой сложной группой минералов занимались многие исследователи, предложившие несколько классификаций, в которых были сделаны попытки выявления коррелятивных зависимостей между составом хлоритов и условиями их образования (Иванова, 1949; Сердюченко, 1953; Каупежинская, 1965; Карпова, 1972). Во всех классификационных схемах были выделены три основные группы хлоритов: магнезиальные, железисто-магнезиальные и железистые. Хотя эти группы были выделены правильно, в их генетической интерпретации оставалось много неясного.

Более подробное рассмотрение хлоритов, связанных с породами, принадлежащими определенным генетическим типам, показало, что кристаллохимические особенности этих минералов содержат еще много индикаторных возможностей, отражающих условия их возникновения.

Более исследователи считали, что для осадочных пород типичны только железистые хлориты, богатые трехвалентным железом. Mg-хлориты связывали обычно с продуктами разрушения ультрабазитов, серпентинитов. Известно также, что высокая магнезиальность является типичной особенностью хлоритов наиболее высокотемпературных субфаций фации зеленых сланцев. Оказалось, что эти данные не совсем точны. Удалось установить, что чисто магнезиальные аутигенные хлориты являются весьма типичными минералами совершенно неизмененных эпигенезом осадочных пород терригенно-эвапоритовых формаций. Они распространены в широком диапазоне хемогенных и хемогенно-терригенных пород, начиная от гипсов и кончая солями. Mg-хлориты эвапоритовых формаций встречаются всегда в тесном парагенезе с высокожелезистыми гидрослюдами (Коссовская, Дриц, 1971; Коссовская, Соколова, 1972).

Кристаллохимическая характеристика магнезиальных хлоритов эвапоритов существенно отлична от минералов этой же группы, формирующихся по ультрабазитам. Основное отличие — это суммарное содержание Al (локализуемого как в октаэдрах, так и в тетраэдрах), которое в хлоритах осадочных пород всегда превышает 2,2, позволяя весьма четко разграничивать эти два генетически различных типа чисто магнезиальных хлоритов (рис. 4).

Группа железисто-магнезиальных хлоритов широко распространена среди различных неизмененных и метаморфизованных осадочных пород. Достаточно широко эти минералы встречаются также как продукты зеленокаменного изменения диабазов, спилитов, андезитов и базальтов. Однако железисто-магнезиальные хлориты, связанные с неизменными и метаморфизованными осадочными породами, отличаются также гораздо более высоким содержанием Al по сравнению с хлоритами этой же группы, образовавшимися по магматическим породам.

Граница суммарного содержания Al, разделяющая хлориты пород первично-осадочного и первично-магматического происхождения, совпадает с этой же границей чисто магнезиальных хлоритов (см. рис. 5).

По-видимому, высокое содержание Al в хлоритах может служить четким индикаторным признаком их происхождения за счет первично-осадочных пород. В этом случае оно обуславливается глинистыми минералами, за счет преобразования которых образуются хлориты. Процессы эти носят скорее всего стадийный характер, однако не исключено и синтетическое происхождение части хлоритов. Преобразования каолинитов в хлориты при эпигенезе описаны Х. Фухтбауэром и Х. Гольдшмитом (Füchtbauer, Goldschmidt, 1963), монтмориллонита в хлорит — А. Г. Коссовской (1962). Эти преобразования изучены пока на "минералогическом" уровне. Механизм кристаллохимической трансформации монтмориллонита в хлорит путем постепенного формирования в межслоевых промежутках бруситового слоя, заменяющего обменные катионы, на природных объектах пока не прослежен. С большой легкостью переход глинистых минералов в хлорит был осуществлен при различных экспериментальных исследованиях (Милло, 1968; Франк-Каменецкий и др., 1969, 1972).

В магматических породах "сырьем" для образования хлоритов служат прежде всего феррические компоненты и стекловатый базис, в которых содержание Al, естественно, существенно меньше, чем в глинистых минералах.

Вторым индикаторным признаком первично-осадочной природы метаморфических пород может явиться обязательный парагенез хлоритов с диоктаэдрическими слодами, присутствующими в сопоставимых количествах.

Сочетание высокомагнезиальных безжелезистых хлоритов с железистыми мусковитами является не только указателем первично-осадочного генезиса пород, но может свидетельствовать об аридном климате, в котором происходило накопление осадков. В этом отношении парагенез магнезиальный хлорит + железистый мусковит в метаморфизованных породах является таким же индикатором контрастных обстановок аридного климата, каким является парагенез: кварц + каолинит → диккит → пирофиллит → кианит для метаморфизованных пород ярко выраженных гумидных обстановок, в частности для подвергшихся глубокому метаморфическому преобразованию древних кор выветривания.

Таким образом, если рассмотрение динамики кристаллохимических преобразований диоктаэдрических слод при метаморфизме позволило очень детально проследить все нюансы эволюции от монтмориллонита через гидрослоду к мусковитам метаморфических пород и далее к гранитоидам, то хлориты показали, что ими в метаморфических породах можно пользоваться как индикаторами пара- и ортопород и даже климатических обстановок формирования первично-осадочных пород.

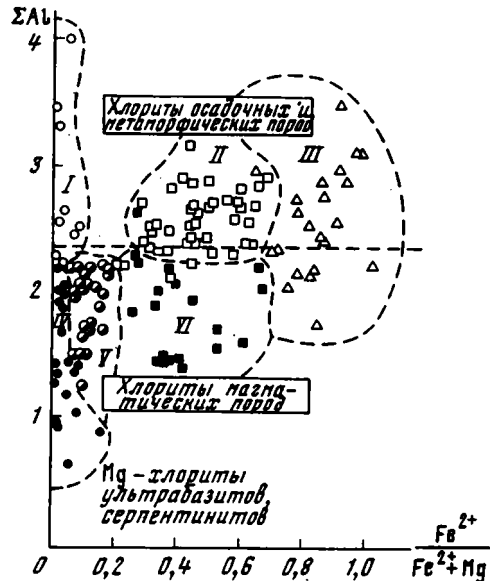
Однако этим не исчерпывается информация, которую можно получить из анализа кристаллохимии хлоритов. Хлориты, так же как и слоды, несут следы последовательных преобразований на различных этапах эпигенеза и метаморфиз-

ма. Эти трансформации запечатлены как в изоморфных, так и в политипных изменениях.

Одним из характерных процессов, начинающихся в эпигенезе и развивающихся в метаморфизме, является переход в минералах окисных форм железа в закисные. Эта закономерность очень наглядно проявляется на примере магнезиально-железистых хлоритов – самой распространенной группы этого семейства минералов. Хлориты зоны диагенеза – начального эпигенеза содержат высокие количества трехвалентного железа в октаэдрах, поэтому очень часто принадлежат к типу ди-триоктаэдрических хлоритов, в которых триоктаэдричес-

Рис. 4. Кристаллохимическая характеристика хлоритов различного генезиса

Хлориты осадочных и метаморфических пород: I – Mg-хлориты доломит-гипсоносных формаций; II – Fe-Mg-хлориты терригенных формаций (диагенез – эпигенез, начальный метаморфизм); III – Fe-хлориты железородных формаций. Хлориты магматических пород: IV – Mg-хлориты серпентинитов; V – Mg-хлориты ультрабазитов; VI – Fe-Mg-хлориты андезитов-базальтов. Разными значками показаны образцы изученных пород



кими являются бруситовые слои. По мере перехода к породам глубинного эпигенеза и далее к фации зеленых сланцев в октаэдрах очень отчетливо уменьшается содержание  $Fe^{3+}$  и возрастает –  $Fe^{2+}$  (рис. 5). Столь же отчетливо наблюдается постоянное увеличение содержания магния в структуре хлоритов. Этот процесс начинается еще в осадочных породах при процессах глубинного эпигенеза и метагенеза (Карпова, 1965, 1972; Муравьев, Сальни, 1971). Он последовательно возрастает при метаморфизме до нижних горизонтов фации зеленых сланцев вплоть до появления граната в эпидот-альбит-альмандиновой фации, где железисто-магнезиальный хлорит разрушается, а появляется альмандин и Mg-хлорит: Fe-Mg-хлорит + кварц → альмандин + Mg-хлорит.

Политипные изменения хлоритов при эпигенезе и метаморфизме были впервые выявлены Б. Брауном и С. Бейли (Brown, Bailey, 1962) и затем рассмотрены Г. В. Карповой (1965, 1972). В неизмененных осадочных породах хлориты относятся к политипу Iв-1. В условиях повышающихся температур и давлений последовательно появляются политипы: Iв-2,  $\beta = 97^\circ$ , IIв,  $\beta = 97^\circ$ .

В метаморфических породах присутствует только хлорит политипа IIв,  $\beta = 97^\circ$ , отличающийся наибольшей стабильностью.

Корренситы представляют 28А минералы, близкие к семейству хлоритов. Структура их характеризуется упорядоченным чередованием между тальковыми слоями межслоевых промежутков бруситового и монтмориллонитового типа. Мы остановимся на этой группе минералов очень коротко, так как ей посвящена специальная статья (Коссовская и др., 1975). Корренситы в данном случае представляют для нас интерес как пример индикаторной специфики парагене-

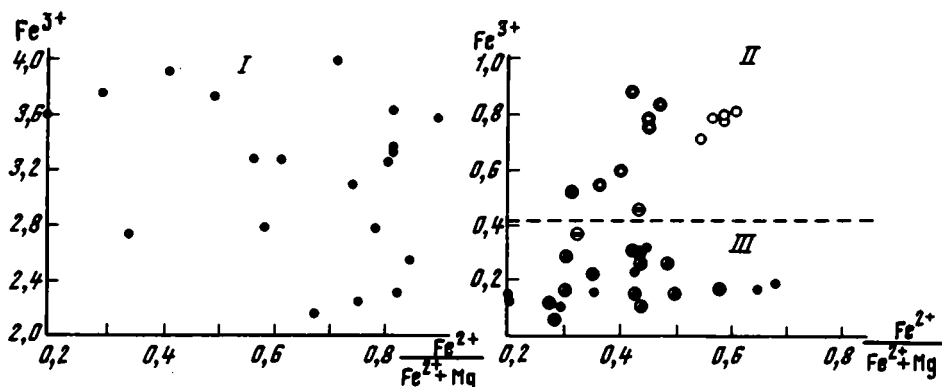


Рис. 5. Характеристика динамики изменения заполнения октаэдров Fe и Mg в Fe-Mg-хлоритах при переходе от осадочных к метаморфическим породам

Fe-Mg-хлориты осадочных и метаморфических пород (фашии зеленых сланцев): I - зона диагенеза и начального эпигенеза; II - зона глубинного эпигенеза; III - зона начального метаморфизма (фашия зеленых сланцев). Разными значками показаны образцы изученных пород

тических сочетаний минералов, свойственных разным геологическим обстановкам.

Корренситы известны в осадочных и метаморфических породах. Среди них встречаются как чисто магнезиальные, так и железисто-магнезиальные разновидности. Магнезиальные корренситы очень широко распространены среди отложений аридного климата в породах терригенно-эвапоритовых формаций. Особенно часто они ассоциируют с гипсами (Lippmann, 1956; Lucas, 1962; Lippmann, Savascin, 1969; Коссовская и др., 1971). Магнезиально-железистые корренситы в осадочных породах гумидного климата очень редки и присутствуют обычно в отложениях, богатых свежим алюмосиликатным материалом, изобилующим фемическими компонентами. Под наименованием "сангарит" минерал этой группы был описан в безугольных пачках угленосной формации Приверхоянья (Дриц, Коссовская, 1963). Помимо того, корренсит был встречен нами в триасовых отложениях Печорского бассейна. В обоих случаях сопровождающим минералом являлся ломонтит, формирующийся по Ca-Na-плагиоклазам.

Корренситы в породах как аридного, так и гумидного климата обязательно ассоциируют с гидрослюдами. В аридных условиях это Fe-иллиты, в гумидном - обычные Al-иллиты. В этом отношении корренситы ведут себя подобно хлоритам, парагенез которых со слюдястыми минералами является обязательной чертой различных типов эпигенетически измененных осадочных и метаморфизованных осадочных пород. В магматических породах корренситы довольно широко распространены в составе продуктов постмагматического изменения основных, реже средних и кислых разностей. Впервые этот тип корренситов был описан Дж.Ирли и Дж.Мильном (Early, Miln, 1956) в миндалинах базальтов США. Тот же тип минералов обнаружен М.А. Ратеевым и др. (1972) в палеозойских базальтах и андезитах в районе Актюбинска. В дацитовых пемзевидных туфах о-ва Кунашир он был встречен С.И. Набоко и С.И. Беркин (1970), а также авторами данной статьи (рис. 6).

Можно ожидать, что корренситы будут иметь широкое распространение в продуктах региональной глинизации основных и ультраосновных пород. Корренсит оказался главным минералом, слагающим глинизированную породу на контакте габброидов с комплексом метаморфизованных основных пород Восточной Камчатки (образец для исследования был предоставлен авторам М.С. Марковым). Мономинеральный корренсит, образующийся по ультрабазитам кристал-

лического фундамента юго-западных районов Русской платформы, исследован Б.А.Сахаровым, М.Н. Жеру и В.Ф. Морозом.

Корренситы, развитые по базальтам, андезитам, дацитам и туфам этих пород, характеризуются значительной железистостью. Корренсит, образовавшийся по ультрабазитам, имеет чисто магнизиальный состав. В этом, так же как и в хлоритах, проявляется наследование химизма новообразованных минералов от "породы-хозяина". Корренситы магматических пород по сравнению с осадочными, тоже обеднены Al. Однако наиболее важной чертой, объединяющей все корренситы магматических пород и отличающей их от осадочных корренситов, является то, что они никогда не встречаются в парагенезе со слюдистыми минералами. Калий, весьма редкий в породах, вмещающих корренситы, присутствует в крайне малых количествах и входит в состав цеолитов.

Приведенные материалы для диоктаэдрических слюд, хлоритов и корренситов далеко не исчерпывают всех возможностей, которые содержит исследование кристаллохимии отдельных минералов или их сочетаний с целью использования их как индикаторов типов и стадий метаморфизма, а также для восстановления первичного – осадочного или магматического происхождения пород.

Динамика кристаллохимической трансформации и сущность происходящих преобразований подробно прослежены только для дисперсных слоистых силикатов, начиная от осадочных пород до низших ступеней регионального метаморфизма, соответствующих фации зеленых сланцев. Исключением является лишь мусковит, история которого в метаморфизме исследована в последние годы К.Каприани и др. (Carpiani et al., 1971). Что же касается других компонентов осадочных пород, то их преобразования начиная с амфиболитовой фации фиксируются в основном только фактом появления новых минералов. Постепенная смена при метаморфизме структур слоистых силикатов ленточными структурами, свойственными амфиболам, и далее цепочечными, свойственными пироксенам, кристаллохимически пока не исследована. Это несомненно очень перспективное направление, которое ожидает постановки специальных исследований. Большие возможности этого направления подтверждаются полученными недавно экспериментальными результатами, показавшими возможность синтеза нового структурного типа силикатов, представляющего как бы промежуточное звено между слоистыми и цепочечными силикатами. Если пироксены образованы отдельными цепочками Si – тетраэдров, а амфиболы – лентами из двух пироксеновых цепочек, то основу этой структуры составляют ленты, состоящие из трех це-

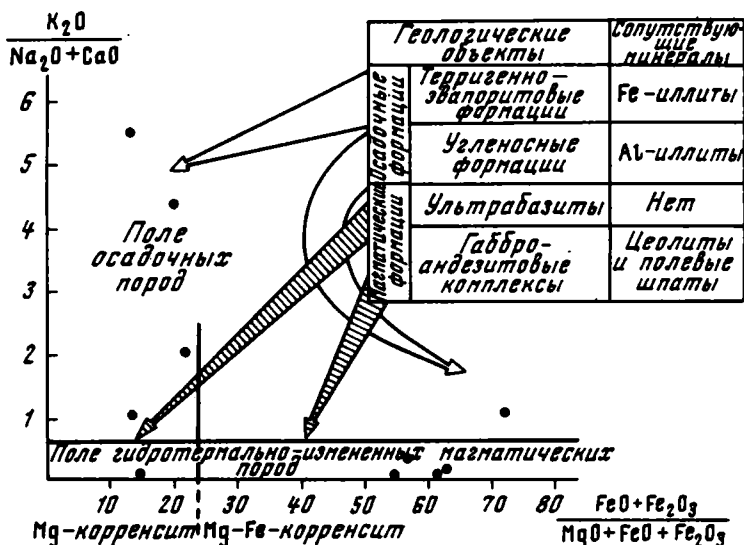


Рис. 6. Генетические типы корренситов

пючек Si –тетраэдров, соединенных между собой атомами кислорода (Гончаров, Дриц, 1973; Дриц и др., 1974).

Специфика хлоритов в первично–осадочных и первично–магматических породах дает основание предположить, что при прогрессивном метаморфизме первично–осадочных пород (граувакк и др.) кристаллохимия минералов ряда: хлорит → амфибол → пироксен будет отличаться от обратного регрессивного ряда: пироксен → амфибол → хлорит ретроградного метаморфизма основных магматических пород.

Детальное изучение кристаллохимии определенных рядов минералов, проведенное на геологически ясных объектах – сериях последовательного перехода осадочных и магматических пород в метаморфические, может оказаться важным критерием для снятия метаморфизма и диагностики пара– и ортопород.

## Литература

- Винклер Г. Генезис метаморфических пород. М., "Мир", 1969.
- Волкова А.Н., Иванова Н.В., Рекшинская Л.Г. Гюмбелит – спутник углей высокой степени метаморфизма. – Литол. и полезн. ископ., 1974, № 6.
- Гончаров Ю.И., Дриц В.А. Синтез нового типа цепочечных силикатов. Тезисы Всес. совещ. по эксперим. минер. – Иркутск, 1973.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. Сангарит – новый минерал с упорядоченной смешанно–слоистой структурой. – Докл. АН СССР, 1963, т. 151, № 4.
- Дриц В.А., Гончаров Ю.И., Дмитрик А.Л., Хаджи В.И., Александрова В.А. О новом типе ленточных силикатов. – Кристаллогр., 1974, № 5
- Дриц В.А., Звягин Б.Б., Токмаков П.П. Гюмбелит – диоктаэдрическая гидрослюда 2M<sub>2</sub>. – Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 6.
- Иванова В.П. Хлориты. – Труды ИГН АН СССР, серия петрогр., 1949, вып. 120, № 35.
- Карпова Г.В. Об эпигенетических хлоритах в осадочных породах. – Мин. сб. Львовск. ун–та, 1965, № 19, вып. 3.
- Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М., "Мир", 1972.
- Каупежинская К.Б. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. М., "Наука", 1965.
- Коссовская А.Г., Дриц В.А. Вопросы кристаллохимической и генетической классификации слюдястых минералов осадочных пород. – В кн. "Эпигенез и его минеральные индикаторы". М., "Наука", 1971.
- Коссовская А.Г., Соколова Т.Н. Граувакки красноцветной формации Оренбургского Приуралья. – Труды ГИН АН СССР, 1972, вып. 238.
- Коссовская А.Г., Дриц В.А., Соколова Т.Н. О специфике формирования минералов в разных фациально–климатических обстановках. – В сб. "Эпигенез и его минеральные индикаторы". М., "Наука", 1971.
- Коссовская А.Г., Дриц В.А., Сахаров Б.А., Соколова Т.Н. Парагенезы и история формирования глинистых минералов в бассейнах начальной стадии эвапоритовой седиментации. – В сб., посвященном 75–летию акад. Н.М. Страхова. М., "Наука", 1975.
- Милло Ж. Геология глин. Л., "Недра", 1968.
- Муравьев В.И., Салынь А.Л. Динамика кристаллохимического преобразования в эпигенезе. – В кн. "Эпигенез и его минеральные индикаторы". М., "Наука", 1971.
- Набоко С.И., Берхин С.И. Гидротермальные минералы Горячего пляжа (о–в Кунашир). – В кн. "Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов". М., "Наука", 1970.
- Ратеев М.А., Градусов Б.П., Ильинская М.П. Глинообразование при постмагматических изменениях андезито–базальтов Южного Урала. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4
- Сердюченко Д.П. Хлориты, их химическая конструкция и классификация. – Труды ИГН АН СССР, 1953, вып. 140, № 14.
- Сидоренко А.В. Проблемы осадочной геологии докембрия. – Сов. геол., 1963, № 1.
- Сидоренко А.В., Теняков В.А., Розен О.М., Жук–Почекутов К.А., Горбачев О.В. Пара– и ортоамфиболиты докембрия. М., "Наука", 1972.
- Франк–Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит + хлориды К, Na, Ca, Mg под давлением. – В кн. "Проблемы петрологии и генетической минералогии", т. I. М., "Наука", 1969.



Франк-Каменецкий В.А., Котов И.В., Гойло Э.А. О влиянии анионов на преобразование каолинита и монтмориллонита в К-содержащих гидротермальных средах. - Вестн. ЛГУ, 1972, № 24.

- Brown B.E., Bailey S.W. Chlorite polytypism. - Amer. Mineralogist, 1962, v. 7, N 7-8.  
Brown S.E., Thayer T.P. Low-grade mineral faces in Upper Triassic and Lower Jurassic rocks of the Aldrich Mountains, Oregon. - J. Sediment. Petrol., 1963, v. 33.  
Capriani C., Sassi F.P., Scolari T. Metamorphic wit micas: definition of paragenetic fields. - Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1971, Bd. 51, H. 1.  
Earley J.W., Miln J.U. Montmorillonite-Chlorite, Clays and Clay Minerals. - 1956, v. 8.  
Foster M.D. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. - Geol. Surv. Profess. Paper, 1962, v. 20.  
Füchtbauer H., Goldschmidt H. Beobachtungen zur Tonmineral Diagenese. - Proc. Internat. Conf. Clay, Stockholm, 1963.  
Lippman F. Clay minerals from the Triassic near Göttingen. - J. Sediment. Petrol., 1956, v.26.  
Lippman F., Savascin N. Mineralogische Untersuchungen an Losunstrukturstanden eines Württembergischen Kenpergisverkommens. - Tschermaks mineral. and petrogr. Mitt., 1969, Bd. 13, No 2.  
Lucas I. La transformation des mineraux argileux dans la sedimentation. Etudes sur les argiles du Trias. - Mem. Serv. Carte Geol. Alsace et Lorraine, 1962, t. 23.  
Kossovskaya A.G. Genetic Association of Sedimentary Zeolites in the Soviet Union. - III Internat. Conf. Molecular Sieves, 1973, Washington, Advances in Chem., ser., v. 121.  
Segonzac G.D. Les mineraux argileux dans la diagenese passage au metamorphisme. - Mem. Serv. Carte Geol. Alsace et Lorraine, 1969, N 29.

**В. И. НИКОЛАЕВА, З. В. БОРОДАЕВСКАЯ, Г. А. ГОЛУБЕВА**

### **КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА В РЕШЕНИИ ВОПРОСОВ ПАЛЕОГЕОГРАФИИ, ГЕОХРОНОЛОГИИ И ЭВОЛЮЦИИ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ**

Минералы группы глауконита являются диоктаэдрическими слюдами однослойной полиморфной модификации 1M-1Md с составом тетраэдров близким  $(\text{Si}_{3,6}\text{Al}_{0,4})_{4,0}$  и сложным составом октаэдров, в который входят три главных элемента - Al, Fe и Mg. Межслоевые промежутки заполняются калием, иногда с заметным количеством натрия и кальция. Основные колебания в составе минералов группы глауконита определяются катионами октаэдрической позиции, характеризующейся следующими типами изоморфных замещений: а)  $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  и б) гетеровалентного  $2\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

Гидроксильная группа  $(\text{OH})_2$  может замещаться, как и в трехкремниевых слюдах, фтором, меньше - хлором, в количествах, вполне сопоставимых с содержанием фтора и хлора в мусковитах, биотитах и флогопитах. Фтор присутствует практически во всех минералах группы глауконита: до 0,15 формульных единиц (ф.е.) в железистой разновидности, до 0,30 - в алюминиевой и до 0,40 - в магнезиальной.

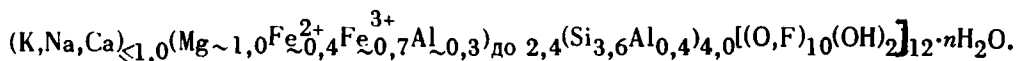
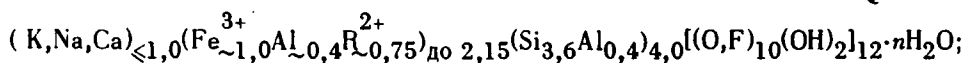
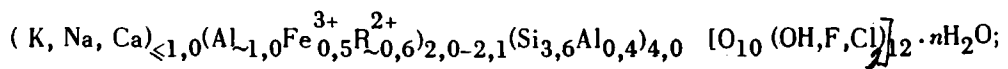
Результатом проявления гетеровалентных изоморфных замещений катионов (октаэдрических) и анионов (тетраэдрической координации) является увеличение общего числа октаэдрических катионов, значительно отклоняющегося от теоретического числа 2,0, характерного для типичных диоктаэдрических слюд-мусковитов. Отклонения эти отмечаются для всех минералов рассматриваемой группы, резко увеличиваясь у магнезиальных разновидностей (до 2,4). Конечными членами рядов этих типов изоморфных замещений являются три минерала, в кристаллохимической формуле которых половину (или несколько более) числа октаэдрических катионов составляют трехвалентное железо, магний или алюминий<sup>1</sup> при близком составе кремнекислородных тетраэдров и межсло-

<sup>1</sup> Гидротермально синтезированы селадониты с повышенным содержанием  $\text{Fe}^{2+}$ .

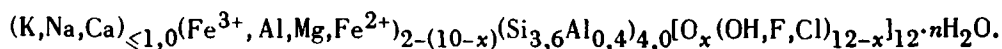
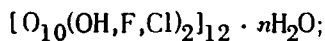
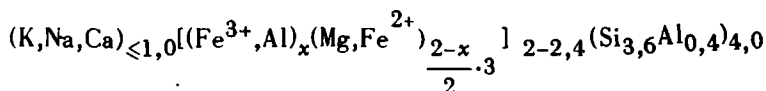
евых промежутков. Железистый  $Fe^{3+}$  – аналог этой группы чрезвычайно широко распространен в осадочных отложениях, хорошо изучен и известен как глауконит, а в низкотемпературных гидротермальных образованиях – как селадонит. Уже в работе С.Б. Хендрикса и Ц.Росса (Hendricks, Ross, 1941) была показана специфичность селадонита, в ряде случаев характеризующегося повышенным содержанием Mg и заметным отклонением числа октаэдрических катионов от теоретического числа 2,0. Как магниезальную (до 0,75 ф.е.) разновидность глауконита рассматривала селадонит и Е.П. Соколова (1961). В последнее время появляются все чаще высказывания о целесообразности использования терминов "глауконит" и "селадонит" для минеральных, а не генетических разновидностей. Учитывая тенденцию современной геологии к максимальному сокращению новых терминов, название "селадонит" вполне может быть принято для Mg-конечного члена  $3Mg \rightleftharpoons 2Fe^{3+}$  ряда изоморфных замещений.

Наконец, у минерала, предложенного ранее (Smulikovski, 1954) в качестве алюминиевого аналога глауконита под названием сколита, при исследовании рентгеновским методом выявилась смешанослойная структура (Феношина, Дриц, 1961) с чередующимися слоями монтмориллонита и слюды. Природа слюдяных слоев не установлена. В качестве алюминиевых глауконитов были описаны минералы, близкие по структурно-химическим особенностям к монтмориллониту (Горбунова, 1950), а формула "самых алюминиевых" глауконитов была дана близкой к гидромусковиту (Соколова, 1961). Гидротермальная разновидность алюминиевого глауконита описана под названием селадонита (Kardumowicz, 1960). По-видимому, монтмориллонит и гидромусковит не нуждаются в дополнительных названиях. Вполне целесообразно называть сколитом алюминиевый аналог глауконита независимо от его генезиса, поскольку этот термин уже достаточно широко вошел в литературу (Шатский, 1954; Лазаренко, 1956; Соколова, 1961; и др.).

Рассмотренные выше особенности состава минералов группы глауконита можно выразить следующими кристаллохимическими формулами:



Общие приближенные формулы минералов группы глауконита:



Кристаллохимические формулы показывают, что в отличие от всех других слюдястых минералов осадочных отложений для минералов группы глауконита характерен октаэдрический заряд более высокий, нежели тетраэдрический (Косовская, Дриц, 1971).

Исследованные минералы группы глауконита слагают микроконкреции (другие формы агрегатов мы здесь не рассматриваем) близкого размера, округлой или овальной формы, темно-зеленого до почти черного цвета, с гладкой, нередко глянцевитой поверхностью почти без трещин и без признаков изменения зерен. Такие микроконкреции рассматриваются как первичные аутигенные

образования. Гидратированные и деградированные разности минералов группы глауконита (глауконитовые гидрослюды) сохраняют основные кристаллохимические особенности рассматриваемых минералов лишь до определенной степени уменьшения в них содержания калия или замещения минералов группы глауконита другими минералами: монтмориллонитом, нонтронитом, иллитом, хлоритом и т.д.

В современных осадках намечается непрерывный ряд смешанослойных минералов от монтмориллонита до собственно глауконита со слюдяной структурой. Однако наличие такого ряда еще не свидетельствует о стадийности образования минералов, т.е. о развитии глауконита по монтмориллониту (процесс "глауконитизации") или монтмориллонита по глаукониту (процесс монтмориллонитизации, или деградации слюдяной структуры). Последовательность образования минералов в микроконкрециях устанавливалась нами макроскопически - под биноклем, а также в шлифах под микроскопом.

Обычно монтмориллонитизация зерен глауконита начинается с периферии и по трещинам, в центре зерна остается реликт слабо измененного или почти не измененного глауконита. Именно такие соотношения минералов наблюдались нами в микроконкрециях глауконита из современных донных осадков шельфа Западной Африки, западной части Южной Америки, Фолклендско-Патагонского шельфа. Так называемые современные глаукониты в ряде случаев сильно изменены - монтмориллонитизированы (или ожелезнены), причем внешние признаки этих изменений в целом такие же как у минералов группы глауконита на стадии эпигенеза и выветривания.

Есть все основания предполагать, что многие глаукониты в современных осадках могут оказаться разновозрастными: не только современными, но и более древними. В настоящее время известен абсолютный возраст глауконита до 5,6 млн. лет (Cullen, 1967), и можно думать, что возраст некоторых "современных" глауконитов является более древним. По морфологии и структурно-химическим особенностям эти глаукониты сходны с глауконитами, перемытыми из древних отложений в относительно более молодые (например, меловые глаукониты в четвертичных отложениях на севере Западно-Сибирской низменности, в тортонских отложениях западных районов Европейской части СССР). Такие глаукониты характеризуются большими колебаниями размеров зерен вследствие появления среди микроконкреций их угловатых обломков различной величины. Чем мельче зерна, тем ниже в них содержание калия. Этот факт свидетельствует о том, что измельчение зерен глауконита при перемыве ведет к деградации структуры минерала, к его гидратации.

Многочисленные определения калия в пробах мезо-кайнозойских аутигенных глауконитов нередко устанавливают пониженное содержание его в относительно мелкозернистых фракциях; последние при этом характеризуются более низким удельным весом и относительно повышенным содержанием разбухающих слоев в структуре минерала. Форма зерен в более мелких фракциях нередко угловатая, тогда как в более крупных фракциях зерна изометричнее.

Таким образом, особенности формы и стадийность образования минералов группы глауконита в зернах свидетельствуют о том, что гидрослюды представляют собой продукт деградации слюд глауконитового типа и замещения части слоев последних такими минералами, как монтмориллонит и нонтронит с образованием смешанослойных структур. Глауконитовые гидрослюды отличаются гораздо более широким разнообразием химического состава, чем первичные минералы слюдяной структуры, даже в разновозрастных вмещающих отложениях, близких по составу и условиям образования. Содержание основных элементов -  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Al и Mg - в них может быть меньше или больше, чем в исходных минералах слюдяного типа, в зависимости от глубины и физико-химических условий преобразования последних.

Рассмотренные выше кристаллохимические особенности минералов группы глауконита, как неизмененных, так и измененных, необходимо учитывать при решении вопросов палеогеографии, геохронологии и эволюции осадконакопления (Николаева, 1971).

Многие исследователи (Горбунова, 1950; Шатский, 1954; Страхов, 1963; и др.) обращали внимание на то, что глауконит является палеогеографическим индикатором главным образом для платформенных отложений. Подтверждаются представления Н.С. Шатского о зональном и биполярном распределении глауконита в мезо-кайнозойских отложениях (для более древних толщ пока нет достаточного материала). Как в современных осадках, так и в древних толщах (мезо-кайнозойского и палеозойского возраста) они приурочены к тропической аридной и гумидной умеренной климатическим зонам. В нижнепалеозойских – современных отложениях гумидной умеренной зоны и мезо-кайнозойских – аридной тропической зоны преимущественно распространен железистый глауконит. Нижнепалеозойские толщи аридной климатической зоны несут минералы с повышенным содержанием магния, вплоть до появления магнезиальной разновидности глауконита – селадонита – в нижнем кембрии. В частности, в нижнем ордовике типичные глаукониты тяготеют к северо-западным и западным районам Восточно-Европейской платформы, тогда как в южных и центральных районах Сибирской платформы в толщах первичных доломитов с прослоями известняка отмечаются минералы переходного от глауконита к селадониту состава, отличающиеся от типичных глауконитов относительно повышенным содержанием магния. В нижнем кембрии глаукониты установлены в синих глинах Прибалтики, Ленинградской области и Подолии, а селадонит – в толщах первичных доломитов в разрезах переходного типа от соленосных к нормально-морским на юге Сибирской платформы.

Минералы группы глауконита представляют собой индикаторы солености морской воды. Относительно повышенное содержание таких талассофильных элементов, как магний, литий, фтор и бор в минералах группы глауконита указывает на повышенную соленость воды в бассейне седиментации. В частности, минералы группы глауконита из нижнепалеозойских ( $O_1$ ,  $Сп_1$ ) отложений южных и центральных районов Сибирской платформы, накопившихся в условиях явно повышенной солености (доломит, гипс и т.п.) содержат в 1,5–3 раза больше магния (3–9,5%, соответственно), примерно в 1,5 раза больше бора (0,7–0,95%), почти в 10 раз больше лития и в 30 раз фтора (0,05–1,8%), чем глаукониты из отложений того же возраста на северо-западной и западной окраинах Русской платформы. Любопытно, что состав глауконита из ордовикских доломитов северо-запада Русской платформы, по сравнению с вышеуказанными ордовикскими и кембрийскими доломитами Сибири, не отличается от состава его в известняках и песчано-глинистых отложениях. Не исключено, что генезис этих доломитов разный (первичный – хемогенный на Сибирской платформе и вторичный (?) – на Русской).

Минералы группы глауконита широко используются в качестве индикаторов времени. Однако возраст по  $K/Ar$  и  $Rb/Sr$  – далеко не всегда соответствует геологическому возрасту вмещающих отложений.

Определения абсолютного возраста десяти проб глауконитов из одного непрерывного разреза усть-кутской свиты ( $O_1$ ) мощностью 150 м, временной интервал отложений которой едва ли достигает 5 млн. лет, составляют 340–480 млн. лет, т.е. дают значительные отклонения многих цифр от возрастного интервала этой свиты, равного 480–500 млн. лет по шкале абсолютного летоисчисления. Разброс цифр значительно превышает максимально допустимые ( $\pm 50$  млн. лет) погрешности в определении возраста по  $K/Ar$ -отношению. Максимальные отклонения показали зерна с четкими признаками вторичных изменений, минимальные – зерна почти не измененные, но с признаками перекристаллизации.

Проведенные нами минералогические исследования глауконитов, главным образом из нижнепалеозойских отложений, у которых был установлен абсолютный возраст, показывают, что для первичных аутигенных, почти не измененных зерен определения возраста в большинстве случаев правильны и не выходят за пределы точности. Эти определения дают хорошую сходимость цифр с принятой шкалой геологического времени в абсолютном летоисчислении. Нам приходится

использовать "почти не измененные" зерна, поскольку в древних толщах не удастся найти свежих зерен. Следует иметь в виду, что это "почти" может нас подводить при выборе реперных проб.

При целенаправленном отборе проб для определения абсолютного возраста также из отложений нижнего ордовика были получены следующие результаты: все десять проб с четкими признаками вторичных изменений глауконита показали завышенный (омоложенный) возраст - 270 - 380 млн. лет, из десяти проб "почти не измененных" глауконитов восемь показали возраст 410-510 млн. лет (т.е.  $460 \pm 50$  млн. лет). В двух пробах таких глауконитов, давших омоложенный возраст, внутри микроконкреций обнаружены включения пирита, окисленного в разной степени. Очевидно, при окислении пирит, заключенный внутри микроконкреций, оказывает очень сильное воздействие на структуру минерала; хотя внешне зерна выглядят измененными незначительно. По-видимому, древние глаукониты с включениями пирита не годятся для определения по ним абсолютного возраста.

Резкое омоложение абсолютного возраста показывают глаукониты, замещенные на стадии эпигенеза кальцитом, доломитом, кварцем и подвергшиеся воздействию почвенных гуминовых кислот или серной кислоты при окислении пирита. В большинстве случаев эти процессы сопровождаются выносом железа из структуры минерала, замещением железа и магния алюминием, гидратацией слюдяной структуры с образованием смешанослойной разбухающей фазы.

Таким образом, выбор реперных проб для определения абсолютного возраста, объективная оценка степени искажения первичных отношений  $K/Ar$  и  $Rb/Sr$  и получение сопоставимых цифр по абсолютному возрасту возможны только на правильной минералогической основе. При отборе материала для определения абсолютного возраста и при оценке полученных цифр необходимо учитывать кристаллохимические особенности минерала, глубину и характер его вторичных изменений и дефектность его структуры (не говоря о чистоте мономинеральной пробы).

Основные черты эволюции состава минералов группы глауконита в отложениях от раннепалеозойского до настоящего времени установлены работами К.Смуликовского (Smulikovski, 1954) и Г.А. Казакова (1962) и подтверждены нашими данными. В молодых глауконитах, по сравнению с нижнепалеозойскими, содержание алюминия и магния понижается; содержание калия в минералах группы глауконита от рифея до настоящего времени остается постоянным. Если сравнивать неизменные первичные зерна этих минералов, имеющих слюдяную структуру, то содержание в них калия составляет около 8, редко до 10%, независимо от возраста минерала. Количество калия определяется структурно-химическими особенностями минералов этой группы. К этим данным следует добавить, что в докембрийских отложениях состав минералов существенно иной, железистый глауконит исчезает и широко развивается его алюминиевый аналог - сколит. Причина смены состава алюминиевых глауконитов железистыми на границе кембрия с докембрием нам не достаточно ясна; изучение этого явления, как нам представляется, заслуживает самого пристального внимания. В нижнепалеозойских отложениях появляется магнезиальная разновидность глауконита - селадонит, который в более молодых отложениях, по-видимому, не встречается. На протяжении истории осадконакопления от рифея до настоящего времени меняется и состав отложений, вмещающих минералы группы глауконита. Так, в докембрии и палеозое широко распространены терригенно-известняковые и терригенно-доломитовые типы глауконитоносных отложений, в мезо-кайнозое появляются новые типы - терригенно-опоквый и меловой, неизвестные в докембрии и палеозое. Глаукониты всех этих отложений несут ряд специфических особенностей, не повторяющихся в глауконитах из отложений других типов. Терригенно-кварцевый и терригенно-гидрослюдистый типы глауконитоносных отложений являются сквозными, или "неумирающими", от рифея до современного периода; состав минералов группы глауконита меняется в них от алюминиевого в докембрии до почти чисто железис-

того (без  $Al_{VI}$ ) в современных осадках. Наконец, в мезо-кайнозое широко распространен фосфатно-железородный тип глауконитоносных отложений, с которыми связаны оолитовые железные руды. В палеозое оолитовые железные руды еще близко (в разрезе и на площади) ассоциируются с минералами группы глауконита, хотя развития железных руд по глаукониту, как в мезо-кайнозое, не наблюдается. В докембрии оолитовые железные руды широко распространены, но пути их с минералами группы глауконита резко расходятся.

Не являются ли алюминийевые глаукониты – сколиты – индикатором алюминийевых руд в докембрийских толщах, гигантские скопления которых предвидел Н.М. Страхов (1963), – вопрос, который представляется важным решить в ближайшее время.

## Литература

- Горбунова Л.И. Глаукониты юрских и нижнемеловых отложений центральной части Русской платформы. – Труды ИГН АН СССР, 1950, вып. 114, геол. серия, № 10.
- Казаков Г.А. Исследование пригодности глауконита для определения абсолютного возраста осадочных пород. – Автореф. канд. дисс. М., 1962.
- Коссовская А.Г., Дриц В.А. Вопросы кристаллохимической и генетической классификации слюдистых минералов осадочных пород. – В сб. "Эпигенез и его минеральные индикаторы" М., "Наука", 1971.
- Лазаренко Е.К. Вопросы номенклатуры и классификации глауконита. – В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. III–IV. Львов, 1956.
- Николаева И.В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава. – В сб. "Проблемы общей и региональной геологии." Новосибирск, "Наука", 1971.
- Соколова Е.П. Некоторые структурные и кристаллохимические особенности минералов группы глауконита. – Материалы ВСЕГЕИ, 1961, вып. 45.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Феношина У.И., Дриц В.А. К вопросу о структуре сколита. – Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1961, вып. 15.
- Шатский Н.С. О зональном и биполярном размещении формаций в верхнем мелу и эоцене. – Бюлл. МОИП, 1954, т. 59, отд. геол., т. 29, вып. 5.
- Cullen D. The age of glauconite from the Chatham Rise east of New Zealand. – N.Z.J. Marine a. Freshwater Res., 1967, v. 7, N 4.
- Hendricks S.B., Ross C. Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite. – Amer. Mineralogist, 1941, v. 26, N 12.
- Kardymowicz I. O seladonicis z Barczy w Gorach Swietokrzyskich. – Kwart. geol., 1960, v. 4, N 3.
- Smulikowski K. The problem of glauconite. – Arch. mineral. PAN, 1954, t. XVIII, z. I.

В. Д. ШУТОВ, М. Я. КАЦ, В. А. ДРИЦ, А. Л. СОКОЛОВА, Г. А. КАЗАКОВ

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ ГЛАУКОНИТА КАК ИНДИКАТОРА ФАЦИАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ

### Введение

Изучению глауконита посвящено сравнительно много работ (Hendricks, Ross, 1941; Smulikowski, 1954; Burst, 1958; Hower, 1961; Millot, 1964; Foster, 1969; Николаева, 1971; и др.). Однако вопросы происхождения этого минерала и его эволюции в постседиментационный период во многом неясны и требуют уточнения.

В данной работе предложен метод выявления кристаллохимической неоднородности глауконита, с помощью которого получены новые данные о седиментационных условиях его формирования и химической эволюции в эпигенезе (глу-

бинном диагенезе). Результаты изучения кристаллохимической гетерогенности "мономинеральных" образцов глауконита позволили более рационально провести анализ взаимосвязей между химическим составом и геологическим возрастом глауконита, используя при этом литературные данные.

В качестве объекта был выбран только один из типичных морфогенетических типов глауконита – его глобулярные выделения в песчаных и алевритовых породах разного геологического возраста, развитых преимущественно в платформенных и в меньшей мере миогеосинклинальных областях.

### Описание метода

"Мономинеральный" образец глауконита, выделенный из концентрата с помощью электромагнитного изодинамического сепаратора, был разделен на ряд фракций, отличающихся по плотности, в колонке тяжелой жидкости со ступенчатым изменением плотности (Кац, 1972). Образец помещался на дно колонки. Через капилляр, вставленный сверху на дно колонки, последовательно подавались более тяжелые жидкости (смесь бромформа и диметилформамида), которые образовывали дискретный ряд слоев высотой около 2 см каждый. Плотность слоев увеличивалась сверху вниз по колонке с шагом  $0,020 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$ <sup>1</sup>. Плотность "рабочих" жидкостей контролировалась калиброванными реперами. Для уменьшения влияния пористости зерен минерала образец выдерживался в течение двух часов в самой легкой "рабочей" жидкости. Извлечение зерен разной плотности, сосредоточенных в стратах на стыке смежных жидкостей, осуществлялось путем отсоса жидкости вместе с зернами из верхней части колонки. Каждая фракция образца взвешивалась, и затем строилась гистограмма, изображающая зависимость частота – плотность. С помощью дифракции рентгеновских лучей и электронов для каждой фракции устанавливались политипная модификация, степень структурной упорядоченности, наличие смешанослойных структур и т.п. Для некоторых фракций проводилось определение полного или частичного химического состава. Таким методом изучено около 50 образцов глауконита.

### Экспериментальные данные

На рис. 1 приведены наиболее характерные гистограммы для глауконитов разного возраста, а также некоторые наиболее важные характеристики отдельных фракций, такие как значения  $d$ , содержание  $K_2O$  и химический состав. В узких рамках данной статьи мы не можем обсудить более тонкие структурные различия разных фракций, выражающиеся в направленном изменении формы и  $J$  базальных отражений, степени структурной упорядоченности и т.п.

Характерная особенность современных глауконитов состоит в том, что плотность их зерен колеблется в исключительно широком интервале: от 2,3 до 2,8  $\text{г/см}^3$ . По мере увеличения плотности глобуль наблюдается направленное структурное изменение от монтмориллонита через серию смешанослойных структур до глауконита, практически не содержащего разбухающих слоев (см. рис. 1, обр. 4214 и 242). Обр. 242 из Атакамского желоба с глициериновым комплексом образует  $14\text{Å}$  слои, что связано с предельным насыщением монтмориллонитовых прослоев катионами калия. После прокаливании слои сжимаются до  $10\text{Å}$ .

Основным фактором, определяющим наличие в современных глауконитах зерен разной плотности, является число разбухающих межслоевых промежутков

<sup>1</sup>В ряде случаев погрешность была в несколько раз больше.

(см. структурные формулы фракций, обр. 242). Для третичных и меловых глауконитов наблюдается заметное сокращение интервала, в котором изменяются плотности зерен главным образом за счет отсутствия самых легких фракций. Это связано с исчезновением монтмориллонита (например, в обр. ЮП-1 он присутствует только в виде реликтов) и существенным уменьшением числа разбухающих слоев в смешанослойных структурах. Однако широкий набор фациальных обстановок с рассеянным и концентрированным процессом образования глауконитовых глобул обуславливает относительно узкие (например, обр. 17016) или сравнительно широкие (обр. ЮП-1) интервалы изменения плотности зерен. Гетерогенность этой группы образцов связана как с наличием разного числа разбухающих слоев, так и с изменением катионного состава глауконитов. Например, в обр. ЮП-1 с ростом плотности зерен уменьшается число разбухающих слоев и содержание  $K_2O$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Al_{IV}$  увеличивается.

Для глауконитов раннемезозойских и палеозойских горизонтов характерен еще более узкий плотностный спектр, расположенный в области 2,80–2,85 г/см<sup>3</sup> и зависящий от исключительно концентрированного процесса глауконитообразования исследованных образцов. Фракции глауконита имеют практически постоянный состав, не содержат разбухающих слоев, отличаются высоким совершенством структуры (модификация 1M; см. рис. 1, обр. 100 и 68/69).

Следующая группа изученных глауконитов – докембрийского или вендского комплекса – характеризуется, как правило, более растянутыми гистограммами распределения зерен по плотности (по сравнению с предыдущей группой глауконитов) и смещением всей гистограммы в область меньших значений плотности. Особенно четко это наблюдается для глауконитов платформенных образований (см. рис. 1, обр. 1389–1396). В наиболее легких фракциях этих образцов наблюдается низкое содержание  $K_2O$  и сравнительно большое число разбухающих при насыщении глицерином 14Å слоев. Глаукониты миогеосинклинальной зоны имеют более однородный состав (см. рис. 1, обр. 3426), а разбухающие слои наблюдаются лишь в самых легких фракциях. В обоих случаях состав глауконитов отличается повышенным содержанием  $Al^{3+}$ . Для наиболее древних – рифейских (синийских) – глауконитов вновь характерны узкие гистограммы распределения зерен по плотности, в области 2,7 г/см<sup>3</sup>, высокое содержание  $K_2O$  (до 9%) и  $Al_2O_3$  (до 20%), практическое отсутствие смешанослойных фаз, очень высокое совершенство структуры. Из приведенных для обр. 9 (см. рис. 1) данных видно, что с увеличением плотности фракций растет содержание  $K_2O$  и  $Al_{IV}$ .

Таким образом, полученные данные убедительно свидетельствуют о наличии гетерогенности в пределах одного так называемого мономинерального образца, которая максимальна для современных глауконитов. Обнаружена отчетливая тенденция к уменьшению неоднородности глауконита с увеличением геологического возраста. Характерно также высокое содержание катионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрах структуры третичных и меловых глауконитов. Наоборот, увеличение геологического возраста приводит к росту  $Al^{3+}$ . При прочих равных ус-

ловиях наибольшей окристаллизованностью отличаются фракции с максимальным содержанием  $K_2O$ .

Выявленные закономерности показывают, что при анализе взаимосвязей между составом, условиями образования и геологическим возрастом нельзя игнорировать гетерогенность глауконитов и проводить их сравнительное изучение без предварительного разделения на соответствующие группы. Поэтому в настоящей работе опубликованные химические анализы глауконитов (работы авторов, у которых заимствованы данные о глауконитах, указаны в списке литературы) были подразделены на четыре группы в зависимости от содержа-



Частота, %

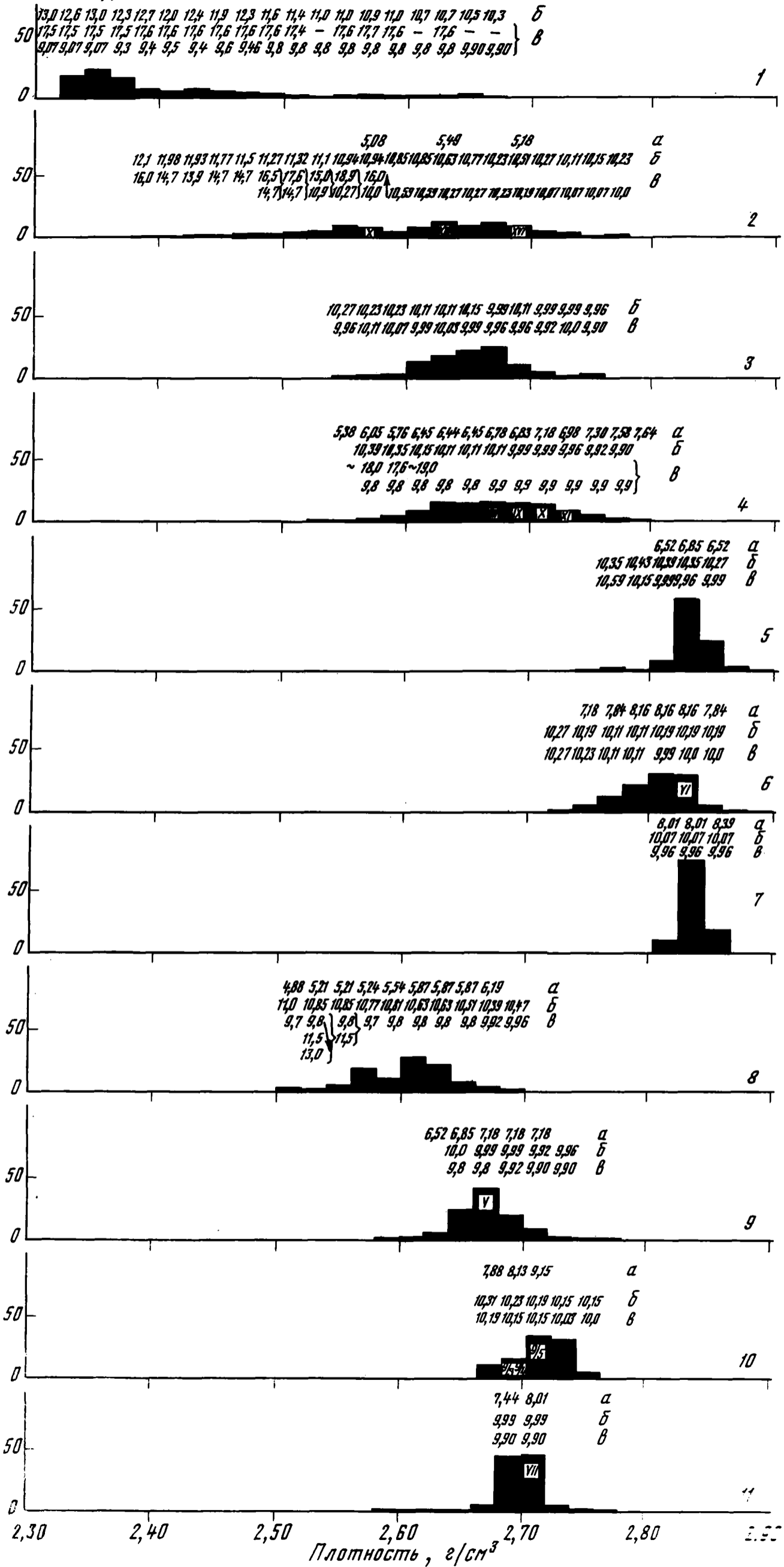


Рис. 1. Характерные гистограммы глауконитов разного возраста

- 1 - Тихий океан, Калифорнийский желоб, обр. 4214, четвертичные отложения; 2 - Тихий океан, Атакамский желоб, обр. 242, четвертичные отложения; кристаллохимические формулы фракций: X -  $K_{0,51}Na_{0,19}(Si_{3,72}Al_{0,28})_4(OH)_2$ , XIII -  $K_{0,55}Na_{0,24}(Si_{3,72}Al_{0,28})_4(OH)_2$ , XVI -  $K_{0,50}Na_{0,27}(Si_{3,75}Al_{0,25})_4(OH)_2$ ;  $Fe_{1,27}^{3+}Fe_{0,09}^{2+}Mg_{0,40}O_{10}(OH)_2$ , XVIII -  $K_{0,55}Na_{0,24}(Si_{3,72}Al_{0,28})_4(OH)_2$ , XIX -  $K_{0,55}Na_{0,24}(Si_{3,72}Al_{0,28})_4(OH)_2$ , XX -  $K_{0,55}Na_{0,24}(Si_{3,72}Al_{0,28})_4(OH)_2$ ;  $Fe_{1,18}^{3+}Fe_{0,13}^{2+}Mg_{0,36}O_{10}(OH)_2$ , XXI -  $K_{0,50}Na_{0,27}(Si_{3,75}Al_{0,25})_4(OH)_2$ ;  $Fe_{1,04}^{3+}Fe_{0,12}^{2+}Mg_{0,34}O_{10}(OH)_2$ ;
- 3 - Русская платформа, обр. 17/71, верхний неоген; 4 - Прибалтийский район, обр. ЮП-1, нижний мел; кристаллохимические формулы фракций: VIII -  $K_{0,63}Na_{0,01}Ca_{0,03}(Si_{3,75}Al_{0,25})_4(OH)_2$ , IX -  $K_{0,65}Na_{0,01}Ca_{0,03}(Si_{3,74}Al_{0,26})_4(OH)_2$ , X -  $K_{0,67}Na_{0,01}Ca_{0,03}(Si_{3,72}Al_{0,28})_4(OH)_2$ , XI -  $K_{0,66}Na_{0,01}Ca_{0,03}(Si_{3,67}Al_{0,33})_4(OH)_2$ ;  $Fe_{1,05}^{3+}Fe_{0,16}^{2+}Mg_{0,33}O_{10}(OH)_2$ , XII -  $K_{0,65}Na_{0,01}Ca_{0,03}(Si_{3,74}Al_{0,26})_4(OH)_2$ ;  $Fe_{1,06}^{3+}Fe_{0,18}^{2+}Mg_{0,31}O_{10}(OH)_2$ , XIII -  $K_{0,67}Na_{0,01}Ca_{0,03}(Si_{3,72}Al_{0,28})_4(OH)_2$ ;  $Fe_{1,10}^{3+}Fe_{0,17}^{2+}Mg_{0,32}O_{10}(OH)_2$ , XIV -  $K_{0,66}Na_{0,01}Ca_{0,03}(Si_{3,67}Al_{0,33})_4(OH)_2$ ;  $Fe_{1,18}^{3+}Fe_{0,16}^{2+}Mg_{0,32}O_{10}(OH)_2$ ;
- 5 - Кавказ, обр. 17016, нижний мел; 6 - бассейн р. Лабы, обр. 100, верхняя юра, кристаллохимическая формула фракции:  $K_{0,78}Na_{0,02}Ca_{0,02}(Si_{3,60}Al_{0,40})_4(OH)_2$ ;  $Fe_{0,84}^{3+}Fe_{0,23}^{2+}Mg_{0,4}O_{10}(OH)_2$ ;
- 7 - Прибалтийский район, обр. 68/69, ордовик; кристаллохимическая формула фракции пиковой:  $K_{0,8}Na_{0,01}(Si_{3,76}Al_{0,24})_4(OH)_2$ ;  $Fe_{0,89}^{3+}Fe_{0,18}^{2+}Mg_{0,39}O_{10}(OH)_2$ ;
- 8 - Пачелмский прогиб, обр. 1389-1396, венд; кристаллохимическая формула фракции пиковой:  $K_{0,62}(Si_{3,71}Al_{0,29})_4(OH)_2$ ;  $Fe_{0,74}^{3+}Fe_{0,15}^{2+}Mg_{0,41}O_{10}(OH)_2$ ;
- 9 - Урал, обр. 3426, венд; кристаллохимическая формула фракции: V -  $K_{0,63}Na_{0,03}(Si_{3,58}Al_{0,42})_4(OH)_2$ ;  $Al_{1,25}Fe_{0,39}^{3+}Fe_{0,11}^{2+}Mg_{0,28}O_{10}(OH)_2$ ;
- 10 - Урал, обр. 9, рифей; кристаллохимические формулы фракций: 9/3 -  $K_{0,71}(Si_{3,65}Al_{0,35})_4(OH)_2$ ;  $Al_{1,24}Fe_{0,44}^{3+}Fe_{0,02}^{2+}Mg_{0,27}O_{10}(OH)_2$ , 9/4 -  $K_{0,74}(Si_{3,59}Al_{0,41})_4(OH)_2$ ;  $Al_{1,26}Fe_{0,37}^{3+}Fe_{0,12}^{2+}Mg_{0,27}O_{10}(OH)_2$ , 9/5 -  $K_{0,83}(Si_{3,55}Al_{0,45})_4(OH)_2$ ;  $Al_{1,25}Fe_{0,36}^{3+}Fe_{0,14}^{2+}Mg_{0,25}O_{10}(OH)_2$ ;
- 11 - Оленекское поднятие, обр. 501а, рифей; кристаллохимическая формула фракции: VII -  $K_{0,73}Na_{0,03}(Si_{3,61}Al_{0,39})_4(OH)_2$ ;  $Al_{1,19}Fe_{0,3}^{3+}Fe_{0,21}^{2+}Mg_{0,35}O_{10}(OH)_2$ .

а - содержание  $K_2O$ ; б - природный глауконит; в - глауконит, насыщенный глицерином. Римские цифры на гистограммах - номера фракций

ния  $K_2O$ . При этом использовались только химические анализы, принадлежащие глобулярному глаукониту, выделенному из песчаных и алевритовых пород.

На рис. 2 показано распределение фигуративных точек в системе координат  $Al_{\Sigma} = (Al_{IV} + Al_{VI}) - Fe^{3+} - \Sigma R_{VI}^{2+}$ . В первой группе образцов ( $K_2O > 8\%$ ) хорошо обособляются поля, занимаемые современными и третичными, меловыми, палеозойскими и докембрийскими глауконитами. По мере увеличения возраста минерала наблюдается последовательное смещение полей в сторону увеличения  $Al_{\Sigma}$ .

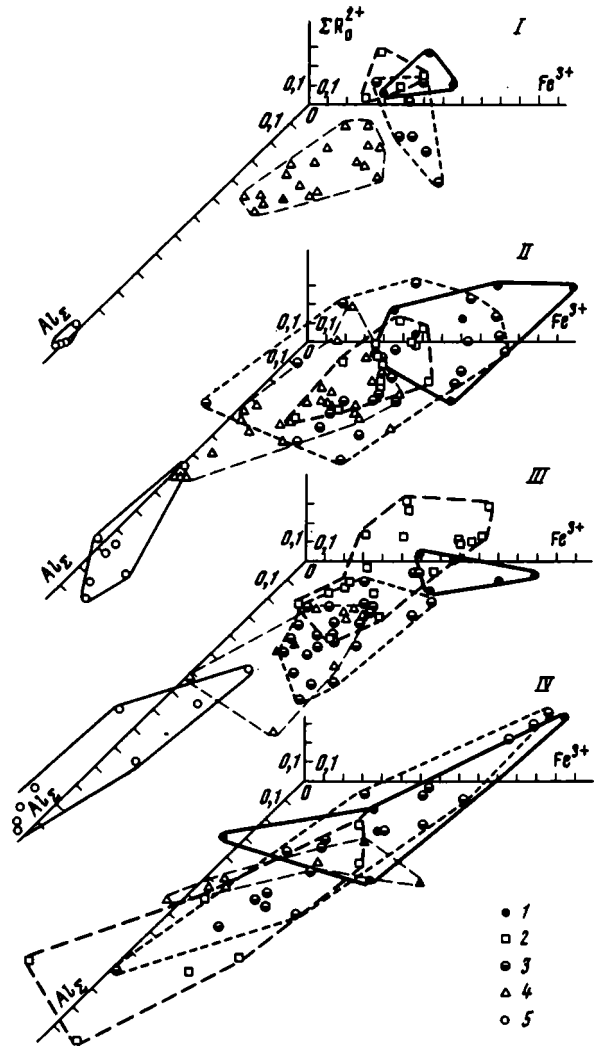
Рис. 2. Распределение фигуративных точек, отражающих состав глауконитов при разных содержаниях  $K_2O$  в системе координат

$$Al_{\Sigma} - Fe_{Okt}^{3+} - \Sigma R_{Okt}^{2+}$$

Содержание  $K_2O$  (в %):

I - > 8, II - 8-7, III - 7-6, IV - < 6; возраст глауконитов: 1 - четвертичный; 2 - третичный; 3 - меловой и юрско-триасовый; 4 - ордовикский и кембрийский; 5 - вендский; рифейский, протерозойский;

Примечание: рис. 2 и 3 построены по литературным данным



Во второй и третьей группах, которые представлены наибольшим числом образцов, наблюдается та же тенденция, хотя полного обособления полей не происходит в связи с большими вариациями состава глауконитов определенного возраста как в сторону увеличения, так и уменьшения содержания  $Fe^{3+}$ .

В четвертой группе образцов ( $K_2O < 6\%$ ) содержатся глаукониты преимущественно молодого возраста, включая меловые. Для нее характерно полное перекрытие полей глауконитов разного возраста. Основное отличие данной группы от предыдущих в том, что она содержит наибольшее число обогащенных алюминием глауконитов молодого возраста.

При увеличении геологического возраста наблюдается смещение состава глауконитов в сторону меньшей железистости вплоть до псевдоморфоз иллита

по глаукониту; заметна тенденция к увеличению  $Al_{IV}$  с "удревнением" глауконита.

На рис. 3 показана зависимость  $Fe_{VI}^{3+}$  от  $Al_{VI}^{3+}$  для четырех групп глауконитов, выделенных по содержанию  $K_2O$ . В каждой группе образцы разделены на соответствующие подгруппы, различающиеся по содержанию  $Al^{3+}$ . Данный график характеризуется следующими особенностями:

- 1) в пределах каждой подгруппы для всех групп по мере увеличения геологического возраста растет замещение  $Fe_{VI}^{3+}$  на  $Al_{VI}^{3+}$ ;
- 2) в пределах каждой группы можно наметить зоны с определенным интервалом содержания  $Al_{VI}$ , в которых концентрируется наибольшее число образ-

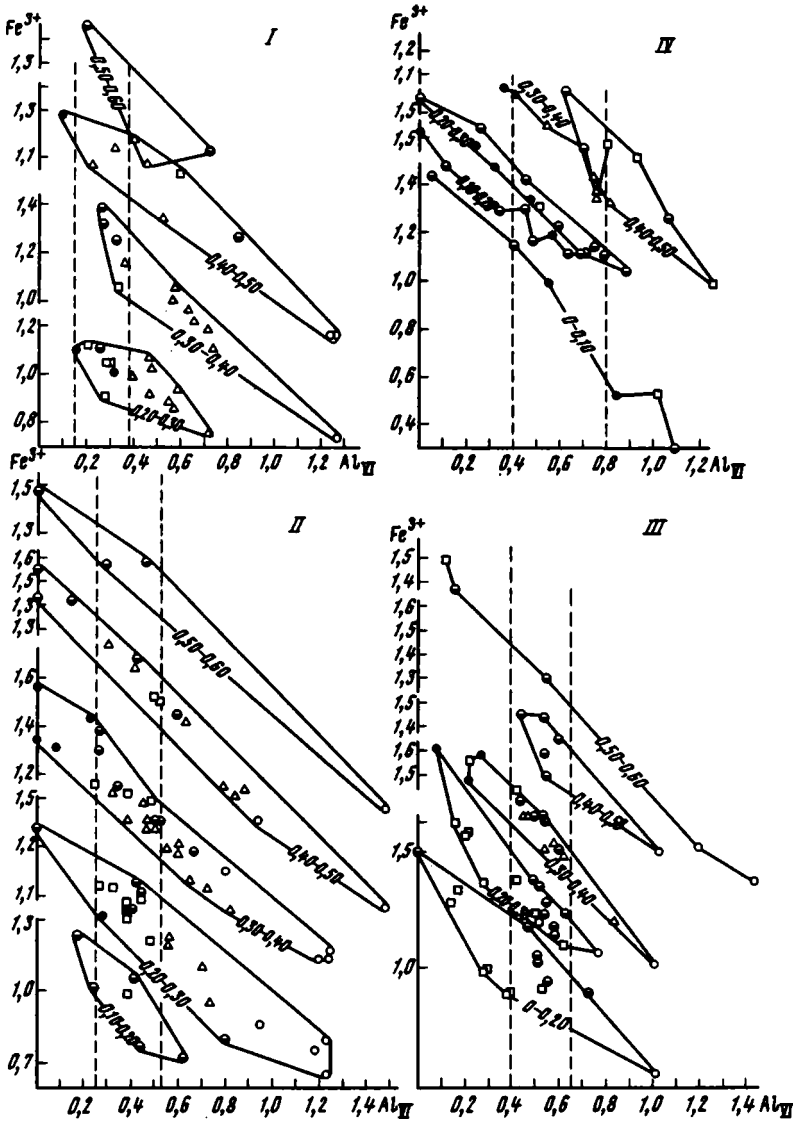


Рис. 3. Зависимость  $Fe_{Okt}^{3+}$  от  $Al_{Okt}^{3+}$  для глауконитов разного возраста, различающихся по содержанию  $K_2O$

Условные обозначения см. рис. 2

цов. При переходе от первой группы к четвертой среднее значение содержания  $Al_{IV}$  каждой зоны последовательно увеличивается. В пределах ограниченной пунктиром вертикальной зоны каждой группы (см. рис. 3) по мере увеличения  $Al_{IV}$  происходит "удревнение" глауконитов. Как правило, в верхах зоны, т.е. при максимальном содержании  $Al_{IV}$ , эта тенденция нарушается, и вновь появляются более "молодые" глаукониты. Их появление связано, по нашему мнению, не с типичным процессом глауконитизации, а с его развитием за счет преобразования биотита, мусковита, с унаследованием высокого тетраэдрического заряда последних;

3) при переходе от первой группы к четвертой наблюдается последовательное уменьшение нижнего предела, до которого в каждой группе возможно замещение кремния алюминием. В первой группе минимальное значение  $Al_{IV}$  равно 0,2-0,3; во второй - 0,1-0,2; в третьей - 0-0,2; в четвертой - 0-0,1.

### Обсуждение результатов

Перейдем к обсуждению общей схемы формирования и постседиментационного изменения глобулярного глауконита. Как однозначно показывают экспериментальные результаты изучения современных и меловых глауконитов, исходным материалом их формирования является монтмориллонит. Установлено, что характер исходного монтмориллонита зависит от типа ассоциирующего с ним терригенного материала и может варьировать от Fe-монтмориллонита (нонтронита; обр. 242) и Fe-Al-монтмориллонита (обр. 4214) до преимущественно Al-монтмориллонита (обр. ЮП-1). Первый связан с обилием обломков фемических минералов и основных эффузивов, последний находится в ассоциации с чистым кварцевым обломочным материалом. Существует определенное наследование глауконитом особенностей исходного монтмориллонита. Наиболее гетерогенные "молодые" глаукониты IV группы (см. рис. 2,3) представлены преимущественно как железистыми, так и алюминиевыми разновидностями. Низкое замещение кремния алюминием в тетраэдрах большинства современных глауконитов IV группы при широких вариациях состава октаэдров также отчетливо подчеркивает "средство" глауконита с монтмориллонитами разных исходных составов.

Образование глауконита преимущественно по монтмориллониту представляется логичным, так как последний возникает на самых ранних стадиях формирования морского песчанистого ила при наличии минимальных концентраций необходимых элементов, прежде всего кремния и алюминия. В условиях низких концентраций K-монтмориллонит является хорошим его аккумулятором. Непосредственное же формирование глауконита требует концентрированных растворов калия, которые отсутствуют в нормальных морских условиях.

Преобразование нонтронита в глауконит через серию смешанослойных структур протекает относительно легко, так как размеры октаэдрической сетки таковы, что катион калия, фиксирующийся в межслоевых промежутках нонтронита, практически не влияет на параметры  $a$  и  $b$  ячейки минерала.

Однако в природе, по-видимому, глауконит может образовываться и непосредственно из исходного алюминиевого монтмориллонита. Пока неясно, происходит ли в этом случае предварительная "нонтронитизация" исходного монтмориллонита с последующим его преобразованием в глауконит или, наоборот, вхождение калия обуславливает замещение  $Al_{VI}$  на  $Fe_{VI}$  в октаэдрах. В последнем случае вхождение и закрепление калия в Al-монтмориллоните происходит преимущественно через слой (Shutov et al., 1969). Такое формирование смешанослойных структур, возможно, вызывает напряженное состояние отдельных слоев. Тетраэдрические сетки, примыкающие к K-содержащему межслоевому промежутку, должны быть более растянуты по сравнению с тетраэдрическими сетками тех же слоев, примыкающих к гидратированному меж-

слоевым промежуткам. Напряженное состояние отдельных слоев может быть "снято" за счет замещения  $Al_{VI}$  на  $Fe_{VI}$  и соответствующего увеличения размеров октаэдрических сеток и слоев в целом.

Процесс вхождения, накопления и закрепления катионов калия, параллельное увеличение в октаэдрах катионов  $Fe^{3+}$  и уменьшение катионов  $Al_{VI}$  и составляет сущность типичного седиментационно-диагенетического процесса глауконитизации.

Вытесненные из октаэдров катионы алюминия, по-видимому, вновь участвуют в формировании монтмориллонита на поверхности глобуль, которые вновь заполняются калием и железом с вытеснением  $Al_{VI}$  и последующим образованием новой монтмориллонитовой оболочки глобули и т.д. Кинетика подобного механизма образования глобуль описана Г.Зумпе (Zumpe, 1971). В его работе на фиг. 7, 8 отчетливо наблюдается обеднение железом и калием и обогащение кремнием на поверхностной границе глобули.

Обсуждаемая схема процесса глауконитообразования подтверждается литературными данными химического состава глауконитов. Для глауконитов современного этапа, характеризующегося в общем высоким стоянием континентов и подачей в бассейн полимиктового фемического материала, исходной стадией его формирования являлись  $Fe$ - или  $Fe-Al$ -монтмориллониты. В третичную эпоху, которой свойственны в общем более пенепленизированное состояние континента и поступление в бассейн выветрелого и (или) кислого пирокластического материала, в качестве исходного материала был, очевидно, монтмориллонит преимущественно алюминиевого состава. В соответствии с этим, на рис. 2 для группы IV обособляются два поля, "тяготеющих" в сторону железистости в случае современных глауконитов и в сторону алюминievости в случае третичных глауконитов.

Стадия глауконитообразования может протекать с разной скоростью в зависимости от различных фациальных условий, концентрации и подачи исходного строительного материала. На этой стадии нет прямой корреляции между геологическим возрастом и завершенностью процесса глауконитизации. Например, миоценовый глауконит (см. рис. 1, обр. 17/71) сформировался быстро и полно, тогда как меловой (см. рис. 1, обр. ЮП-1) и даже более древний - вендский глауконит (см. рис. 1, обр. 1389-1396) запечатлели последовательные стадии незаконченного процесса глауконитизации с реликтами исходной монтмориллонитовой фазы.

С одной стороны, последующие стадии постседиментационного преобразования глауконита заключаются в его созревании, т.е. в увеличении  $Al_{VI}$  по мере "удревнения" глауконита (см. рис. 3, вертикальные колонки, ограниченные пунктирными линиями, см. снизу вверх). С другой стороны, по мере увеличения геологического возраста происходит "иллитизация" глауконита, связанная с его перекристаллизацией, в процессе которой из структуры выносятся катионы  $Fe^{3+}$  и октаэдрические позиции заполняются катионами  $Al$ . Этот процесс широко распространен при эпигенетическом изменении слоистых силикатов.

Не исключено, однако, что в самые "древние" эпохи (рифей, палеозой), характеризующиеся обедненной органикой, происходило, как это считает И.В. Николаев (1971), также формирование глауконитов, первично обогащенных  $Al_{VI}$ .

#### Литература

- Баранова Н.М. О глауконите в отложениях сармата южного склона Украинского кристаллического щита. - В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 6. Львов, 1961.
- Горбунова Л.И. Глауконит из нижнепермских отложений Северо-Восточного Кавказа. - В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 6. Львов, 1961.
- Кац М.Я. Колонка жидкости со ступенчатым изменением плотности. - Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1.

- Лангер-Куэньярова М., Лазаренко Е.К., Феношина У.И. К минералогии ордовикского глауконита. – Миянер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1963, т. 17, вып. 2.
- Лазаренко Е.К. Минералогия Подолии. Изд-во Львовск. ун-та, 1965.
- Насидзе Г.И. К минералогии глауконитов Грузии. – Сообщ. АН Груз.ССР, 1966, т.44, вып. 2.
- Николаева И.В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава. – В кн. "Проблемы общей и региональной геологии." Новосибирск, "Наука", 1971.
- Николаева И.В., Ковалева Л.Т., Сухаренко А.В. Эволюция химического состава и классификация минералов группы глауконита. – В кн. "Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях." М., "Наука", 1971.
- Феношина У.И. Глаукониты из нижнетортонских отложений курорта Любень Великий. – В кн. "Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 6." Львов, 1961.
- Bentor K., Kaster M. Notes on the mineralogy and origin of glauconite. – J.Sediment. Petrol., 1965, v. 35.
- Burst J. Mineral heterogeneity in glauconite pellets. – Amer. Mineralogist, 1958, v. 43.
- Douillet Ph., Odin G.S. Etude chimique et mineralogique de grains de glauconite provenant des formations cretacees et tertiaires du Bassin de Paris. – Bull. Groupe franç. argiles, 1968, v. 20.
- Foster M. Studies of celadonite and glauconite. – Geol. Surv. Profess., Paper, 1969, N 614.
- Hendricks S.B., Poss C.S. Chemical composition and genesis of glauconite. – Amer. Mineralogist, 1941, v. 26.
- Hower I.R. Some factors concerning the nature and origin of glauconite. – Amer. Mineralogist, 1961, v. 46.
- Millot G. Geologie des argiles. Paris, 1964.
- Shutov V.D., Drits V.A., Sakharov B.A. On the mechanism of a postsedimentary transformation of Montmorillonite into Hydromica. – Proc. Internat. Clay Conf., 1969, v. 1.
- Smulikowski K. The problem of glauconite. – Arch. mineral. PAN, 1954, v. 18.
- Zumpe H.H. Microstructure in Cenomanian glauconite from Isle of Wight. England Mineralogie, 1971, May, v. 38, N 3.

Ю. А. РУСЬКО

## ВАРИАЦИИ СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА КАОЛИНИТА КАК ТИПОМОРФНАЯ ОСОБЕННОСТЬ

В силу известной специфики глинистых минералов структурный типоморфизм является особенно важной и часто единственно надежной основой при расшифровке условий их образования и преобразования (Франк-Каменецкий, 1967). Одним из возможных критериев структурного метаморфизма, главным образом в отношении каолинитовых минералов, представляется упорядоченность кристаллической структуры. Физический смысл, дифракционные признаки и критерии глубины разупорядоченности каолининовой структуры даны в известных работах, посвященных структурным исследованиям этого минерала (Brindley, Robinson, 1946; Звягин, 1964; Дриц, 1966). Среди многочисленных публикаций, отмечающих структурную неупорядоченность каолинита из различных месторождений, главным образом из осадочных образований, следует выделить исследование М.Ф. Викуловой и Б.Б. Звягина (1965). На большом фактическом материале они впервые показали фашиально-генетическую приуроченность структурных модификаций этого минерала, связанных с изменением его структуры в седиментационном цикле в сторону разупорядочивания. Дальнейшему разбору изменений каолининовой структуры на отдельных крупных этапах осадочного породообразования, т.е. седиментогенеза, глубинного эпигенеза и метагенеза, посвящена работа В.Д. Шутова, В.А. Александровой и С.А. Лосиевской (1966). Поскольку основным источником каолинита осадочных образований являлись коры выветривания, для интерпретаций структурных изменений в седиментогенезе важно знать возможные первоначальные состояния или степень упорядоченности его структуры при образовании в процессе выветривания. Не меньший интерес представляет изучение структурных особенностей каолининов с целью

установления вероятностно-статистических связей между ними и условиями их образования, т.е. с целью исследования структурной упорядоченности в качестве типоморфного признака, отражающего определенные нюансы условий образования каолинита и, возможно, режима и направления процесса выветривания конкретных кристаллических пород.

Для выявления возможных вариаций структурной упорядоченности каолинитов в коре выветривания различных кристаллических пород УКЩ, установления их пространственно-генетической приуроченности было предпринято систематическое изучение большого числа объектов из многочисленных профилей выветривания, результаты которого изложены в данной работе.

Все профили выветривания по которым проводилось исследование каолинита, подразделяются в зависимости от состава гипергенных минералов, составляющих верхнюю, в основном глинистую, часть коры, на четыре основных минералогических типа.

I. Собственно каолинитовый тип, характеризующийся полным господством каолинита. Допускается незначительная примесь гидрослюд три- и диоктаэдрического ряда в нижних зонах. Встречен на пегматитах, аплито-пегматоидных гранитах, плагиогранитах, альбититах, щелочных гранитах, порфиридных гранитах Кировоградского типа (Коростенский плутон, Среднее и Нижнее Приднепровье, Побужье).

II. Гидрослюдисто-каолинитовый тип профилей выветривания, отличающийся, наряду с преобладанием каолинита, возрастанием роли гидрослюдистых минералов и возможным появлением незначительных примесей монтмориллонита. Развит на породах, содержащих существенное количество породообразующих слюд. К таким породам относятся многие разновидности гранитов (чудново-бердичевские, коростенские, житомирские, токовские), широко распространенные биотит-плагиоклазовые гнейсы и мигматиты (северо-западная часть УКЩ, Побужье, Приднепровье, Приазовье).

III. Монтмориллонит-каолинитовый минералогический тип, объединяющий профили, которые характеризуются не только постоянным присутствием в зоне частичной аргиллитизации монтмориллонита, но и возросшим его содержанием, в ряде случаев до породообразующего значения. Изучен на чарнокитах, гранитах, гранодиоритах, на амфибол-пироксен-плагиоклазовых гнейсах, монционитах, сиенитах, анортозитах (Коростенский и Корсунь-Новомиргородский плутоны, Среднее и Верхнее Побужье и Приазовье).

IV. Гётит(гиббсит)-гидрохлорит-монтмориллонит-каолинитовый тип профилей, отличающийся от упомянутых возрастанием породообразующего значения монтмориллонита, гидрохлорита, гётита, реже гиббсита и уменьшением содержания каолинита. Этот тип, по существу, объединяет два подтипа - с гиббситом и без него - по той причине, что соответствующие профили выветривания образуются на одних и тех же исходных породах и характеризуются аналогичным строением и составом, за исключением четвертой гётит-гиббситовой зоны, или зоны полного гидролиза. К этому типу относятся охваченные исследованиями профили выветривания на габбро-анортозитах, габбро-диабазы, габбро-перидотитах, габбро-монционитах, габбро-норитах, амфиболитах, скарноидах, хлорит-амфиболовых сланцах (северо-западная часть УКЩ, Среднее Приднепровье). Полные профили выветривания, увенчанные четвертой гётит-гиббситовой зоной, встречены в отдельных районах УКЩ (Ингулецко-Днепровском, Корсунь-Новомиргородском) на габбро-лабрадоритах, амфиболитах и хлорит-роговообманковых сланцах (например, Смелянское и Высокопольское месторождения латеритных бокситов).

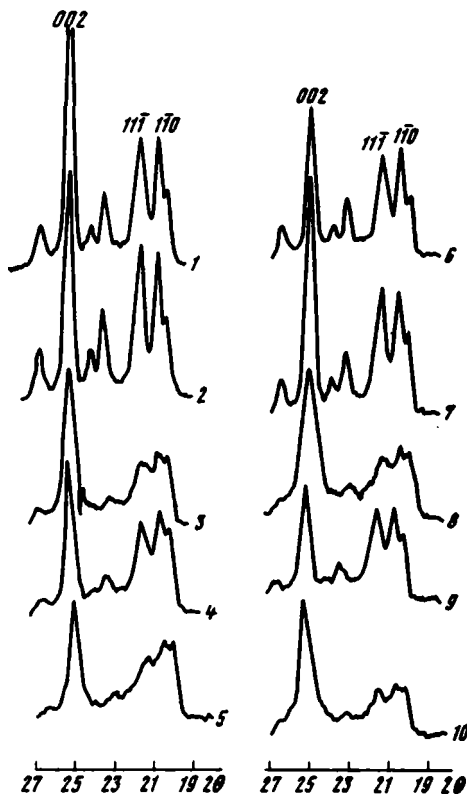
При сравнительном изучении многочисленных образцов каолинита крайне необходимо критерий, позволяющий более или менее объективно количественно или полуквантитативно оценить степень упорядоченности его структуры, под которой понимается относительная мера нарушения строгой периодичности реальной исследуемой структуры. Последняя вызвана протяженными дефектами внутреннего строения отдельных слоев и главным образом неупорядоченностью их взаимно-



го расположения. Было предложено несколько способов определения показателя или индекса) упорядоченности, основанных на разрешении или отношении интенсивностей отдельных общих рефлексов на дифрактограммах, достаточно чувствительных к нарушению упорядоченности структур (Bates, Hinchley, 1959; Vtelensky, Kupka, 1962; Hinchley, 1963; Stoch, Sikora, 1967). В данной работе использован метод определения числового индекса относительной степени упорядоченности структуры каолинита по разрешению рефлексов (020,  $1\bar{1}0$ ,  $11\bar{1}$ ), предложенный Т.Бейтсом и Д.Хинкли (Bates, Hinchley, 1959). Несмотря на то, что подобный метод является в известной мере косвенным и по-

Рис. 1. Характерный участок дифрактограмм каолинитов различной степени упорядоченности из профилей выветривания

1 - 5/5, аплит-пегматоидный гранит; 2 - 2007/3, биотит-плагноклазовый гнейс; 3 - 44/346, чудново-бердичевский гранит; 4 и 5 - 240/8 и 1462/20, анортозит; 6 - 12329/1, чарнокит; 7 и 8 - 11746/21287 и 11746/21300, амфиболит; 9 - 153/32, габбро-монзонит; 10 - 2435/2, анортозит



верхностным по своему характеру, его использование вполне оправдано при такого рода исследованиях. Сравнительное изучение каолинитов из многочисленных профилей выветривания самых различных пород УЖЦ, а также из различных зон и подзон одних и тех же профилей показало значительную вариацию относительной степени совершенства их структуры (рис. 1). Индекс упорядоченности исследованных каолинитов колеблется в широких пределах: от 0-0,3 для неупорядоченного каолинита до 1,65 для вполне упорядоченного. Судя по разрешению характерных рефлексов  $0\bar{2}1$  и  $021$ , а также по их положению, особенно более интенсивного отражения  $0\bar{2}1$  (в случае ослабления рефлексов с  $K \neq 3n$ ), эти каолиниты характеризуются триклинной элементарной ячейкой.

При сопоставлении каолинитов из различных профилей выветривания выявляется прежде всего общая связь между относительной степенью упорядоченности их структуры и характером исходной породы, в коре выветривания которой они образовались. В соответствии с этим, на гистограмме распределения генеральной совокупности каолинитов (837 образцов) по значениям индекса упорядоченности четко и однозначно вырисовываются два максимума, отвечающие значениям 0,70-0,80 и 1,20-1,40 (рис. 2, а). Эти два максимума соответствуют двум основным генетическим группам каолинитов, т.е. каолинитам,

образовавшимся в коре выветривания основных и кислых пород соответственно. Комбинированный характер гистограммы распределения частостей генеральной совокупности хорошо виден при наложении на нее гистограммы, отвечающей одной из групп каолинитов, в частности первой (рис. 2). Гистограммы двух генетических групп каолинитов достаточно индивидуальны и выразительны. Каолиниты из коры выветривания кислых (гранитов, аплитов, пегматитов, гнейсов, мигматитов, гранодиоритов и др.), а также многих щелочных пород обладают высокой степенью совершенства по сравнению с каолинитами, образовавшимися при выветривании основных пород (амфиболитов, анортозитов и других габброидов).

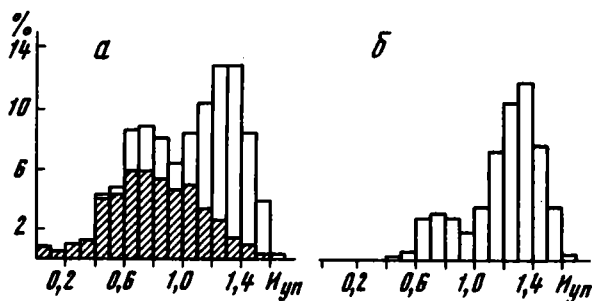


Рис. 2. Гистограммы распределения каолинитов по величине индекса упорядоченности

а - генеральная совокупность (заштриховано - выборка каолинитов по основным породам); б - каолиниты по кислым породам

Обращают на себя внимание значительное колебание величины индекса упорядоченности каолинитов из коры выветривания близких по составу материнских пород и, больше того, заметные вариации его в пределах профиля выветривания одной и той же исходной породы. Показательны в этом отношении результаты, полученные при изучении каолинитов из коры выветривания кислых пород района Глуховецкого месторождения каолина (Русько и др., 1973). Материнские породы здесь представлены главным образом биотит-плагиоклазовым и гранат-биотит-плагиоклазовым гнейсами, чудново-бердичевским гранитом и порфиоровидным гранитом кировоградского типа (рис. 2,б). Полученные величины индекса упорядоченности каолинитов четко разбиваются на три группы, соответствующие профилям выветривания этих исходных пород. Судя по каолинитам из зоны полной каолинизации и нижележащей верхней подзоны частичной каолинизации, наивысшей степенью упорядоченности кристаллической структуры обладает каолинит из профиля выветривания биотит-плагиоклазового гнейса, наименьшей - каолинит, образовавшийся по порфиоровидному граниту. Промежуточные значения, но более близкие к наивысшим, имеет каолинит по чудново-бердичевским гранитам (см. рис. 2,б). Общей тенденцией в пределах этих профилей, как впрочем и во многих других изученных профилях выветривания кислых пород, является увеличение индекса упорядоченности каолинита по мере перехода от нижележащих подзон к зоне полной каолинизации, где он достигает максимального значения.

Наивысшей степенью структурной упорядоченности обладают каолиниты в профилях выветривания каолинитового и каолинит-гидрослюдистого минералогического типов. При существенном колебании значения индекса упорядоченности у каолинитов из профилей выветривания первого типа (от 0,60 до 1,55; коэффициент вариации - 21%), среднее арифметическое составляет 1,15. Здесь для 80% анализированных образцов значение индекса упорядоченности больше 1,0 и лишь для 20% проб - от 0,6 до 1,0. Каолиниты из профилей выветривания этих двух минералогических типов практически не отличаются по степени упорядоченности, варьирующей в одних и тех же пределах. Распределение индекса упорядоченности по величине характеризуется почти одинаковыми статистическими показателями (рис. 3, I и II). Это обусловлено близостью вещественного состава материнских пород и свидетельствует об аналогичных, в

целом, условиях выветривания и каолинообразования. Термин "гидрослоистый" в названии минералогического типа профиля выветривания в данном случае не отражает каких-либо особых условий корообразования, поскольку гидрослоды являются здесь стадийными минералами между порообразующими слюдами и конечным продуктом выветривания.

Анализ распределения каолинитов различной упорядоченности с учетом результатов петрографо-минералогического изучения соответствующих профилей выветривания этих двух типов показал, что наблюдаемые различия между каолинитами обусловлены не столько вариациями в составе породообразующих минералов исходных пород, сколько другими петрографическими параметрами и факторами, определяющими локальные особенности гидродинамического режима выветривания. Наблюдаемое увеличение упорядоченности каолинитов в пределах одного и того же профиля выветривания при переходе от его нижних частей к верхним обусловлено, по всей вероятности, вертикальной зональностью гидродинамических и физико-химических условий, а также очередностью каолинизации породообразующих минералов, определяемой их устойчивостью.

Каолиниты из профилей выветривания монтмориллонит-каолинитового минералогического типа отличаются в общем относительно невысокой степенью упорядоченности структуры и довольно большим размахом значений индексов упорядоченности (см. рис. 3, III). Среднее арифметическое значений индекса упорядоченности равно здесь 0,70 против 1,15 и 1,16 у каолинитов из профилей первых двух типов, а коэффициент вариации составляет 51%, против 21 и 23% соответственно. Значительная изменчивость обсуждаемого признака в пределах этой группы каолинитов находит свое объяснение прежде всего в том, что монтмориллонит-каолинитовый минералогический тип выветривания материнских пород объединяет профили, значительно отличающиеся петрографически. Более высокая степень совершенства структуры здесь свойственна каолинитам из профилей выветривания кислых мезократовых пород (индекс упорядоченности колеблется от 0,60 до 1,20), а также некоторых щелочных пород, наиболее низкая — каолинитам, образовавшимся в профилях выветривания анортозитов (индекс упорядоченности лежит в пределах 0,2 — 0,8). Это явление свидетельствует о существовании резких различий в условиях каолинизации разнородных пород, несмотря на то, что по ним образуются профили формально одного минералогического типа. Каолиниты из профилей выветривания кислых мезократовых пород (гибридных пород гранитоидного ряда, плагиоклазовых гнейсов со значительным содержанием амфиболов и пироксенов) по структурным особенностям явно тяготеют к каолинитам из профилей I и II минералогических типов, тогда как каолиниты по основным породам (анортозитам и др.) — к таковым IV минералогического типа. В этом проявляется определенная общность условий каолинизации соответствующих разновидностей кристаллических пород, дающих профили выветривания формально разных минералогических типов.

Подавляющее большинство каолинитов, образовавшихся в профилях выветривания гётит-(гипсцит)-гидрохлорит-монтмориллонит-каолинитового минералогического типа характеризуются относительно невысокой степенью упорядоченности структуры. Около 75% анализированных образцов представлено каолинитом с индексом упорядоченности меньше 1,0 (см. рис. 3, IV). Наиболее низкой степенью упорядоченности структуры обладают каолиниты из профилей выветривания габбро-анортозитов и других габброидов, реже амфиболитов. Каолиниты из профилей выветривания амфиболитов характеризуются значительной вариацией обсуждаемой характеристики как из различных профилей, так и в пределах одного и того же разреза. В общем они обладают не самой низкой степенью упорядоченности в пределах этой группы, а скорее средней или выше средней. Нужно отметить, что каолиниты из профилей выветривания идентичных пород не отличаются упорядоченностью структуры, независимо от наличия или отсутствия в профиле выветривания четвертой зоны — зоны полного гидролиза. Сопоставление показывает, что вариация обсуждаемой характеристики каолинитов из профилей выветривания различных основных пород (III и IV мине-

ралогические типы) в значительной мере обусловлена различиями в составе породообразующих минералов материнских пород. На характеристике каолинитов, помимо прочих факторов, явно сказывается возросшая роль стадийных слоистых силикатов структурного типа 2:1 и 2:1:1 в этих профилях выветривания.

В индивидуальной истории терригенного каолинита, начиная с его формирования в коре выветривания или в гидротермальных месторождениях и кончая последними этапами осадочного породообразования, имеет место целый ряд разнородных факторов, влияющих на степень упорядоченности кристаллической

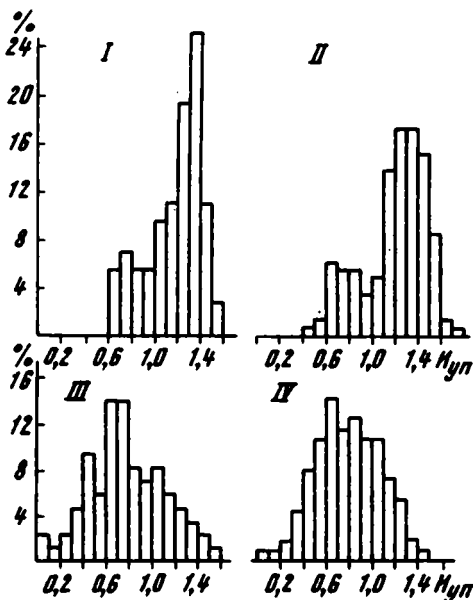


Рис. 3. Гистограммы распределения каолинитов по величине индекса упорядоченности в профилях выветривания различных минералогических типов

I - каолинитового ( $\bar{x}=1,15$ ;  $\sigma=0,24$ ); II - каолинит-гидро-  
слоистого ( $\bar{x}=1,16$ ;  $\sigma=0,27$ ); III - монтмориллонит-каолинито-  
вого ( $\bar{x}=0,72$ ;  $\sigma=0,36$ ); IV -  
гётит-(гибсит)-гидрохлорит-монт-  
мориллонит-каолинитового ( $\bar{x}=0,81$ ;  
 $\sigma=0,28$ )

структуры. Среди них имеются такие, которые проявляются в процессе кристаллизации минерала, т.е. факторы образования и факторы, действующие в последующие этапы его истории - факторы преобразования. К последним относятся механическое и, возможно, химическое воздействие на каолинит в седиментационном цикле и термодинамическое - в постседиментационном периоде (Eckhard, 1963; Звягин, 1964; Шутов и др., 1966; Гойло и др., 1966). Естественно полагать, что условия формирования и последующего существования каолинита в первичных неизменных корах выветривания исключают какое-либо существенное механическое или термодинамическое воздействие на его кристаллы. Поэтому возникновение здесь в различной степени разупорядоченной структуры каолинита обусловлено, очевидно, исключительно факторами образования, отличающимися по своей природе от упомянутых выше. Характер распределения каолинитов различной степени упорядоченности по минералогическим типам профилей выветривания, особенности вариаций этой характеристики в профилях, относящихся к одному типу, и даже в пределах отдельных профилей свидетельствуют о том, что такими факторами являются те, которые определяют совокупность физико-химических условий среды минералообразования. В сложной, многокомпонентной и открытой системе, какой является выветривающаяся кристаллическая порода, упорядоченность структуры образующегося каолинита определяется, по-видимому, различными факторами, находящимися в определенной причинно-следственной связи: кристаллогенетическими, физико-химическими, минералогическими, петрографическими, геоморфологическими, гидрогеологическими и климатическими.

Рассматривая проблему с кристаллогенетических позиций и учитывая известные закономерности образования политипных разновидностей слоистых си-

ликатов, в частности след (Dekeyser, Amelinckx, 1952; Smith, Yoder, 1956), следует полагать, что непосредственными рычагами, определяющими упорядоченность структуры каолинита при ее формировании, являются механизм роста кристаллов и структурный контроль. Кристаллогенетические факторы в свою очередь зависят от физико-химических параметров среды минералообразования, о чем свидетельствует уже та закономерность, что дислокационный механизм реализуется при росте кристаллов из газовой фазы или разбавленного раствора, тогда как механизм последовательного наложения слоев занимает доминирующее положение в случае пересыщенного раствора. В настоящее время еще не установлены экспериментально области преимущественной кристаллизации каолинитов различной степени упорядоченности, однако нет сомнения в том, что они определяются степенью соответствия физико-химических и термодинамических параметров среды оптимальным условиям образования этого минерала. Установлено, что поле устойчивости и синтез каолинита в системах  $\text{Na}_2\text{O}-(\text{K}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  определяется при прочих равных условиях температурой, концентрацией кремниевой кислоты и отношением активностей  $\text{K}^+$  или  $\text{Na}^+$  к активности  $\text{H}^+$  (Hemley, 1959; Lagache, 1965; Fetch et al., 1964). При заданной температуре образование каолинита возможно в довольно широком интервале значений отношения активностей этих катионов. Среди них имеются такие, которые определяют как оптимальные условия, так и наименее благоприятные, но не препятствующие возникновению и развитию этого минерала. Однако последние, по-видимому, не могут не отразиться на структурных особенностях формирующихся кристаллов. Следствием такого влияния в природе является установленное уменьшение степени упорядоченности каолинита в профиле выветривания одной и той же породы по мере приближения к нижней зоне, сопровождающееся увеличением концентрации щелочных элементов в растворах. Другие петрогенные элементы материнских пород, не входящие в состав каолинита, очевидно, также влияют на упорядоченность формирующихся кристаллов, но прямых экспериментальных данных, свидетельствующих об этом, пока еще мало. На основании минералого-петрографических наблюдений Р.Грим (1956) и Ж.Милло (1968) считают, что кальций и, возможно, магний затрудняют формирование каолинита. По-видимому, небольшие концентрации этих элементов не могут препятствовать образованию каолинита, во всяком случае они не способны формированию совершенной структуры. Об этом достаточно однозначно свидетельствует образование неупорядоченного каолинита по основным плагиоклазам лабрадоритов и анортозитов, а также скачок в упорядоченности каолинитов одних и тех же профилей выветривания, наблюдавшийся после полной каолинизации плагиоклазов (например, Глуховецкое месторождение). Концентрация и соотношения в системе таких петрогенных элементов, как кремний и алюминий, согласно экспериментальным данным, влияют на упорядоченность структуры каолинита, образующегося в процессе изменения альбита (Tchoubar, 1965). Значительный избыток кремния по отношению к алюминию ведет к образованию неупорядоченного минерала группы каолинита с дефицитом алюминия в октаэдрических слоях.

Вполне понятно, что состав, количество и соотношение химических элементов в природной системе (коре выветривания) определяются характером исходных минералов и пород, скоростью высвобождения, эвакуации и мобилизации их петрогенных элементов. Эти процессы зависят в свою очередь от минерало-петрографических и гидродинамических параметров, обуславливающих формирование профиля выветривания того или иного минералогического типа и его отдельных зон. Естественно полагать, что по основным породообразующим минералам, имеющим различный химический состав и структуру, в силу специфических условий микросреды в пределах индивидуальных зерен, образуется каолинит, несколько отличающийся степенью упорядоченности структуры. Исследование псевдоморфоз по различным исходным минералам показало, что каолиниты, непосредственно заместившие калиевые полевые шпаты, кислые плагиоклазы, а также биотит и мусковит, обладают высокой или относительно высокой сте-

пенью упорядоченности. По основным плагиоклазам, как правило, образуется неупорядоченный каолинит, нередко вместе с галлузитом. Невысокой степенью упорядоченности структуры характеризуются каолиниты, проходящие стадию монтмориллонита, что наблюдается при выветривании амфиболов, пироксенов, основных плагиоклазов и нередко биотитов. Монтмориллонитовой стадии часто предшествует образование гидрохлорита, но не в случае основных плагиоклазов. Помимо физико-химических условий, здесь на образование несовершенного каолинита влияет, по всей вероятности, "структурная наследственность" при трансформации структур типа 2:1 в двуслойные с использованием фрагментов первой.

На создание физико-химической обстановки, в большей или меньшей мере благоприятной для кристаллизации каолинита, влияет, очевидно, не только минеральный состав породы, но и другие ее особенности, определяющие локальный гидродинамический режим. К ним следует отнести структурно-текстурную характеристику, пористость, трещиноватость, дробленость, определяющие в конечном счете степень проницаемости пород. Этим и объясняются, по-видимому, вариации в степени упорядоченности каолинита из профилей выветривания исходных пород относительно близкого состава, но с различными петрографическими параметрами, в частности из коры выветривания кислых пород района Глуховещкого месторождения каолина.

Таким образом, степень упорядоченности структуры каолинитов является достаточно чувствительным типоморфным признаком, заслуживающим дальнейшего изучения на благоприятном природном и экспериментальном материале. Основанием этого заключения являются сведения о существовании, относительной распространенности и пространственно-генетической приуроченности каолинитов с различной степенью упорядоченности структуры в коре выветривания Украинского кристаллического щита, полученные наряду с известными данными о кристаллогенетических факторах и физико-химических условиях кристаллизации этого минерала.

#### Литература

- Викулова М.Ф., Звягин Б.Б. Влияние условий образования глинистых пород на развитие и изменение структурных особенностей глинистых минералов. - Сов. геол., 1965, № 5.
- Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А. Экспериментальные исследования влияния стрессового и гидростатического давлений при различных температурах на кристаллическую структуру каолинита. - В сб. "Физические методы исследования минералов осадочных пород" М., "Наука", 1966.
- Грим Р.Е. Минералогия глины. М., ИЛ, 1956.
- Дриц В.А. Природа нарушений упорядоченности в структурах некоторых слоистых силикатов. - Рентгеногр. минер. сырья, 1966, № 5.
- Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., "Наука", 1964.
- Милло Ж. Геология глины. Л., "Недра", 1968.
- Русько Ю.А., Иванов Ю.К., Гамарник М.Я. Структурные и морфологические вариации каолинита в пределах Глуховещкого месторождения. - Минер. сб., 1973, № 27, вып. 2.
- Франк-Каменецкий В.А. Структурный типоморфизм и современная минералогия. Тезисы докл. на Юбил. науч. сессии, посвященной 150-летию Всес. минер. об-ва. Л., 1967.
- Шутов В.Д., Александрова В.А., Лосиевская С.А. Генетическая интерпретация полиморфизма минералов каолинитовой группы в осадочных породах. - В сб. "Физические методы исследования минералов осадочных пород" М., "Наука", 1966.
- Bates T.F., Hinkle D.N. Mineralogy and petrology of the kaoline clays of the Piedmont and Coastal Plain regions of Southeastern United States. Progress report 1958-1959. Pennsylvania State University, 1959.
- Brindley G.W., Robinson K. Randomness in kaolin clays. - Trans. Faraday Soc., 1946, v.42B.
- Dekeyser W., Amelinckx S. Le polytypisme des minéraux micacés et argileux. (Deuxième partie). Compt. rend. 19 session Congr. Geol. Internat., Alger, 1952.

- Eckhardt F.J. Über den Einfluss der Temperatur auf den kristallographischen Ordnungsgrad von Kaolinit. – Internat. Clay Conf., Stockholm, 1963.
- Fetch J.H., Robertson C.E., Polzer W.L. Sources of mineral constituents in water from granitic rock, Sierra Nevada, California and Nevada. – U.S. Geol. Surv. Water Supply Paper, 1964, N 1535-1.
- Hemley J.J. Some mineralogical equilibria in the system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . – Amer. J. Sci., 1959, v. 257.
- Hinckley D.N. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. – Clays and Clay Minerals. 11th Nat. Conf., 1963.
- Kittrick J.A. Precipitation of kaolinite at 25°C and 1 atm. – Clays and Clay Minerals, 1970, v. 18, N 5.
- Lagache M. Contribution à l'étude de l'altération des feldspaths dans l'eau entre 100 et 200°C, sous diverses pressions de  $CO_2$  et application à la synthèse de minéraux argileux. – Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1965, t. 88.
- Siffert B. Quelques réactions de la silice en solution: la formation des argiles. – Mem. Serv. Carte géol. Alsace et Lorraine, 1962, N 21.
- Smith J.V., Yoder H.S. Experimental and theoretical studies of the mica polymorphism. – Mineral. Mag., 1956, v. 31, N 234.
- Stoch L., Sikora W. Okreslenie stopnia uporządkowania struktury minerałów grupy kaolinitu. "Sprawozd. posiedzeń komisji lip. – gruzd., 1966, PAN Oddz. Krakowie", 1967.
- Tchoubar C. Formation de la kaolinite à partir d'albite altérée par l'eau à 200°C. Etude en microscopie et diffraction électronique. – Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1965, t. 88.
- Vtèlensky J., Kupka F. Pokus o vyuziti structurni variability kaolinitu ke klasifikaci keramichnich jilu. Sborn., geol. ved. rada. TG 2. Praha, 1962.

**В. А. ЕРОЩЕВ-ШАК, А. Л. ДМИТРИК, С. И. ЦИПУРСКИЙ**

## **ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ КАОЛИНИТОВ КАМЧАТКИ**

Минералы каолининовой группы, распространенные в зонах разгрузки современных гидротермальных систем на Камчатке, представлены каолинитом и галлуазитом.

Разгрузка парогазовых гидротерм осуществляется несколькими способами. При взаимодействии горячих растворов с вмещающими породами основными физико-химическими процессами являются растворение и синтез минералов. При этом минералы синтезируются при участии как химических элементов, принесенных гидротермальным раствором, так и элементов, высвобождающихся при растворении минералов вмещающих пород. При воздействии паровой составляющей гидротерм на пропариваемые породы сущность физико-химических процессов остается той же, что и при действии растворов, но при конденсации паров осуществляется резкое изменение физико-химических условий; кроме того, паровая фаза является более ограниченным переносчиком химических элементов глубинного происхождения. Гидротермы разгружаются также суспензированием ранее гидротермально-измененных пород в местах выходов гидротермальных растворов на дневную поверхность (грязевые котлы и грязевые вулканчики), а также осадкообразованием в озерах, питающихся гидротермальными растворами.

Гидротермально-измененные породы, содержащие минералы каолининовой группы, в зависимости от способа разгрузки парогазовых гидротерм, подразделены нами на ряд генетических типов: 1) породы, сформировавшиеся при действии гидротермальных растворов; 2) возникшие при пропаривании; 3) измененные деятельностью грязевых котлов и вулканчиков; 4) осадки термальных озер.

В первом типе гидротермально-измененных пород, представленных глинизированными туфами и тефроидами, распространенными в кальдере Узона, каолинит в ассоциации с галлуазитом образует хлопьевидные агрегаты колломорфно-

го строения (табл. I, а). Каолинит из туфов Долины Гейзеров образует пластинчатые агрегаты, ориентированные согласно флюидальной текстуре породы (табл. I, б). В каолините из кальдеры Узона среди колломорфной массы местами встречаются отдельные бипирамидальные кристаллы алунита. Температура гидротермальных растворов, дренирующих глинизированные туфы, около  $80^{\circ}\text{C}$ ; раствор сильноокислый, с pH около 1; порода пористая. Галлуазит располагается во внешней части агрегатов на контакте с породами, по которым циркулирует гидротермальный раствор. Электронно-микроскопическое изучение показало, что каолинит представлен псевдогексагональными пластинчатыми кристаллами. На поверхности кристаллов по плоскости (001) видны каверны растворения (табл. I, в). Параметры каолинита, определенные по электронограммам;  $a = 5,15$ ;  $b = 8,92$ ;  $c = 7,24$ ;  $\alpha = 91^{\circ}40'$ ;  $\beta = 102^{\circ}$ . Элементарная ячейка каолинита триклинная, структура совершенная со строгим периодом с. По классификации Б.Б.Звягина (Викулова, Звягин, 1965) относится к I структурной группе. Галлуазит представлен хорошо выраженными трубчатыми кристаллами без признаков растворения.

В измененных туфах, в которых отмечается присутствие гиббсита, каолинит в ассоциации с галлуазитом также имеет каверны растворения на плоскости (001). Трубочатые же кристаллы галлуазита расщеплены по краям и частично растворены (табл. I, г). В этих породах каолинит образует хорошо ограниченные псевдогексагональные кристаллы, имеет триклинную элементарную ячейку, совершенную структуру со строгим периодом с; относится к I структурной группе Б.Б.Звягина. Температура дренирующего гидротермального раствора около  $90^{\circ}$ , реакция сильноокислая.

В туфах, распространенных в бортах Долины Гейзеров и подвергающихся интенсивному пропариванию, каолинит представлен хорошо выраженными псевдогексагональными тонкими пластинчатыми кристаллами (см. табл. I, б) без каких-либо признаков растворения (табл. II, а). Электронографические исследования показали, что каолинит в этом типе гидротермально-измененных пород имеет псевдомоноклинную элементарную ячейку. Параметры каолинита:  $a = 5,14$ ;  $b = 8,89$ ;  $c = 7,24$ ;  $\alpha = 90^{\circ}$ ;  $\beta = 103^{\circ}36'$ . Относится к VIII или IX структурной группе Б.Б.Звягина.

Каолинит из грязевых котлов и вулканчиков имеет вид хорошо сформированных псевдогексагональных кристаллов без признаков растворения даже в случае ассоциации с галлуазитом (табл. II, б, в). Минералы из этих типов гидротермальных образований характеризуются триклинной элементарной ячейкой; соответствуют I структурной группе Б.Б.Звягина.

Каолинит, образовавшийся на дне термальных озер в кальдере Узон, имеет четко выраженные кристаллы псевдогексагонального габитуса. Формируется в кислой среде с pH около 2 и постоянной температурой около  $30^{\circ}\text{C}$ . Элементарная ячейка такого каолинита триклинная, структура строго упорядоченная; соответствует I структурной группе Б.Б.Звягина.

Таким образом, каолиниты в различных типах гидротермально-измененных пород Камчатки характеризуются общими морфологическими признаками: хорошо выраженными псевдогексагональными кристаллами. В случаях сильного изменения pH гидротермальных растворов в сторону увеличения кислотности ранее сформировавшийся каолинит выходит из состояния равновесия с раствором и подвергается частичному растворению по плоскости (001). Из минералов каолиновой группы в этих условиях формируется галлуазит. При барботации и суспензировании туфов каолинит утрачивает признаки растворения вследствие отщепления частично растворенной поверхности на плоскости (001) и приобретает свежий облик. Резких структурных изменений при этом не наблюдается. Элементарная ячейка каолинита остается триклинной. В данном случае можно лишь говорить о некотором разупорядочении структуры судя по относительно менее четким электронограммам, полученным от каолинитов из грязевых котлов и вулканчиков. В условиях медленной кристаллизации на дне термальных озер формируется каолинит упорядоченной структуры. И, наконец, формирова-



ние каолинита с псевдомоноклинной элементарной ячейкой осуществляется в условиях резкого перепада температур конденсируемого пара в пропариваемых туфах. Быстрая кристаллизация приводит к образованию структурно несовершенного каолинита с хорошо выраженными псевдогексагональными кристаллами.

#### Литература

Викулова М.Ф., Звягин Б.Б. Влияние условий образования глинистых пород на развитии и изменении структурных особенностей глинистых минералов. — Сов. геол., 1965, № 5.

П. П. СМОЛИН, Б. Б. ЗВЯГИН, В. А. ДРИЦ,  
О. В. СИДОРЕНКО, В. А. АЛЕКСАНДРОВА

### СТРУКТУРНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ВАРИАЦИИ СТРУКТУРНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ТАЛЬКА

Вместе с пирофиллитом тальк был одним из первых слоистых силикатов, подвергшихся структурному исследованию. Вероятно, в значительной мере по этой причине сложившиеся представления о его составе и структуре длительное время носили несколько идеализированный характер, однако по существу они были недостаточно полными и обоснованными. Они фиксировали внимание на чертах сходства со слюдами (Дир и др., 1966) и сводили различия главным образом к отсутствию межслоевых катионов. В справочную литературу вошло утверждение, сделанное сначала Дж.В. Грунером (Gruner, 1934), а затем С.Б. Хендриком (Hendricks, 1938) о периоде повторяемости структуры пирофиллита и талька в два слоя и симметрии  $C2/c$ , но фактически оно не было подкреплено ни надежно интерпретированными дифракционными картинками, ни какой-либо моделью расположения слоев, согласующейся с интенсивностями рефлексов. По данным электронографических исследований (Звягин, Пинскер, 1949; Звягин, 1964) создалось впечатление, что в тальках отсутствует строгий период повторяемости слоев, в связи с чем в электронограммах от текстур наблюдаются раздельно рефлексы лишь с  $k = 3n$ , тогда как при  $k \neq 3n$  рефлексы размываются в непрерывные эллипсы. Недавно Дж.Х. Райнер и Дж. Браун (Rauner, Brown, 1966), М. Росс и др. (Ross a.o., 1968) описали триклинный однослойный тальк. Однако эти авторы охарактеризовали его структуру лишь элементарной ячейкой, не привели интенсивностей рефлексов, по которым можно было бы судить о расположении слоев в структуре этой модификации, и не высказали по этому поводу каких-либо соображений.

С теоретических позиций вопрос о возможных формах чередования слоев пирофиллита и талька был рассмотрен Б.Б. Звягиным и др. (1968). Было выведено семь строго периодических и однородных структур, различающихся симметрией и периодами чередования слоев, удовлетворяющих наблюдаемому экспериментально расположению и распределению интенсивностей рефлексов с индексами  $k = 3n$ . Расположение слоев в этих структурах принципиально иное, чем в слюдах, и в проекции на плоскость  $ab$  атомы  $Si$  не совпадают, а максимально удалены один от другого. Авторами экспериментально были идентифицированы лишь две структуры: одна из трех моноклинных двухслойных ( $2M$ ) и триклинная, однослойная ( $1Tk$ ), причем они были обнаружены только среди пирофиллитов. Из-за отсутствия данных об интенсивностях рефлексов нельзя судить об идентичности закона чередования слоев для триклинных тальков, описанных в литературе, и триклинной модификации, выведенной теоретически.

Таким образом, до сих пор не существовало достоверных сведений о реализации в природе строго упорядоченных политипных модификаций талька и о

предслагает вариации степени упорядоченности его структуры, зависимости этих особенностей от химического состава и условий образования.

В связи с этим в данной работе комплексом методов было предпринято исследование серии образцов двух генетических типов из десяти месторождений. Детальная характеристика образцов приведена в табл. 1, 2. Наиболее детально были исследованы четыре достоверно мономинеральных образца крупнокристаллических тальков различной железистости.

Геолого-петрографическая характеристика образцов. Два главных генетических типа талька, возникающих соответственно в метаморфизованных гипербазитах и магнезиально-карбонатных породах, четко различаются по железистости. В апогипербазитовых тальках железистость неизменно превышает 1 и может достигать даже 10 атомн. %, тогда как в апокарбонатных она почти всегда составляет лишь доли процента (Смолин, 1969).

По способу кристаллизации четко различаются жильные и метасоматические тальки. Первые кристаллизовались в открытых полостях из растворов, а вторые развивались в твердой среде в результате замещения ранее существовавших минералов. Все детально изученные апогипербазитовые образцы относятся к типу жильных. Апокарбонатные тальки преимущественно представлены продуктами кристаллизации в твердой среде. Среди изученных образцов имеются как контактно- (Намге, Биракан), так и регионально-метаморфические (остальные месторождения), образовавшиеся при прогрессивном и ретроградном метаморфизме.

Термодинамическая оценка была произведена по данным о локализации в толщах определенных метаморфических фаций и непосредственно по характеру парагенезисов, в которых участвует тальк (см. табл. 1). Первый подход позволял приблизительно определить давления и максимальные, достигнутые при метаморфизме температуры, которые прямо отвечают условиям кристаллизации прогрессивно-метаморфических тальков. Однако тальки, образовавшиеся на регрессивной ветви метаморфизма, формировались, очевидно, при том же давлении, но при меньших температурах, устанавливаемых по характеру непосредственного парагенезиса. В табл. 2 указаны метаморфические фации отдельных месторождений и приведены их *PT*-параметры по наиболее вероятным последним оценкам. Как можно видеть, изученные тальки образовались в широком диапазоне величин литостатического давления - от менее 3 (Намге, Биракан) до более чем 10 кбар (Мульводж). По минеральным парагенезисам тальки разграничены на высоко- и низкотемпературные. В первой группе в парагенезисах с тальком участвуют флогопит и тремолит, причем в зависимости от появления других минералов выделены интервалы температур кристаллизации талька: 620-650° (Мульводж), ~ 400° (Намге), ~ 350° (Биракан, Алгуй), ~ 300° (Орот), ~ 250° (Киргитей) и ~ 200° (Сарма). В этой серии довольно условны абсолютные величины температуры и более достоверны относительные положения месторождений. Вероятно, еще более низкие температуры характерны для жильных тальков. Так, при повышении щелочности среды тальк может кристаллизоваться совместно с доломитом в стандартных условиях (Коренбаум, 1967; Смолин, 1971).

Наиболее крупные кристаллы талька возникали или при очень низких температурах в результате спокойного роста в полостях из истинных растворов, или, наоборот, при самых высоких температурах в случае кристаллизации в твердой среде. Самые совершенные кристаллы встречены на Шабровском месторождении Урала. Неоднократно описанный благородный шабровский тальк слагает поперечно-шестоватые агрегаты пластинчатых индивидов величиной до 10 см в жилах мощностью до 0,5 м, секущих апогипербазитовый тальк-магнезитовый камень позднепалеозойского возраста. По сравнению со всеми остальными шабровский тальк имеет наиболее совершенную спайность. В легко отделяющихся гибких спайных листочках он совершенно прозрачен и лишь в относительно толстых пластинках имеет яблочно-зеленый цвет. Несколько менее совершенна спайность у крупных (до 5 см) кристаллов яблочно-зеленого карельского

Таблица 1

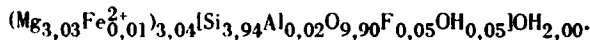
Химический состав и свойства крупнопластинчатых тальков

Компоненты и показатели	Обр. 1008-67		Обр. 1005-67		Обр. 1007-67		Обр. 1006-67	
	вес. %	атомн. кол.	вес. %	атомн. кол.	вес. %	атомн. кол.	вес. %	атомн. кол.
SiO <sub>2</sub>	63,10	1,0501	62,20	1,0351	62,22	1,0354	62,22	1,0354
TiO <sub>2</sub>	Не обн.	-	Сл.	-	Сл.	-	0,00	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сл.	-	0,32	0,0063	0,18	0,0035	0,00	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не обн.	-	Не обн.	-	Не обн.	-	0,57	0,0071
FeO	0,90	0,0125	0,20	0,0028	2,62	0,0365	2,37	0,0330
MnO	Сл.	-	Сл.	-	0,02	0,0003	0,04	0,0006
MgO	31,02	0,7693	32,08	0,7956	30,20	0,7490	30,28	0,7510
NiO	0,24	0,0032	Не обн.	-	Не обн.	-	0,16	0,0021
CaO	Не обн.	-	"	-	"	-	0,00	-
Na <sub>2</sub> O	0,00	-	0,05	0,0008	0,00	-	0,06	0,0010
K <sub>2</sub> O	0,00	-	0,00	-	0,00	-		
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.	-	0,16	-	0,12	-	0,10	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	4,70	0,5218	4,85	0,5384	4,84	0,5373	4,76	0,5284
F	Не обн.	-	0,26	0,0137	Не обн.	-	Не опр.	-
Сумма	99,96		100,01 (F <sub>2</sub> O = = 0,11)		100,20		100,56	
Железистость Fe/Fe+Mg <sub>x</sub> × 100 атомн. %		1,62		0,36		4,87		5,07 (5,32 с Ni)
Потеря веса по ДТГ:								
общая	4,80		4,62		4,52			
в том числе до 800°C	0,39		0,23		0,24			
Светопреломление Ng -2V	1,586 9-12°		1,581 2-3°		1,583 5-6°			
Уд. вес	2,798 (2,798- -2,799)		2,802 (2,803- -2,801)		2,812 (2,813- -2,811)		2,824 (2,823- -2,824)	

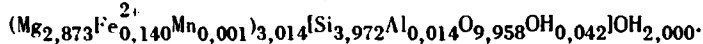
Обр. 1008-67 - светло-зеленый благородный тальк, Шабры, Свердловская обл.; совершенные прозрачные пластинки до 40 мм. Формула [7(y+z)]:



Обр. 1005-67 - серебристо-белый слабо деформированный тальк, Мульводж, Юго-Западный Памир; пластинки до 50 мм. Формула [7(y+z)]:

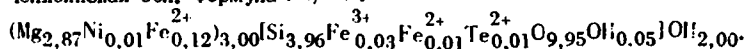


Обр. 1007-67 - яблочно-зеленый благородный тальк, Калливо-Муреннан-Ваара, Карелия; пластинки до 50 мм. Формула [7(y+z)]:



Избыток H<sub>2</sub>O ~ 0,05 вес. %.

Обр. 1006-67 - зеленый крупночешуйчатый (до 3 мм) тальк, Кирябинское месторождение, Челябинская обл. Формула [7(y+z)]:



Избыток H<sub>2</sub>O ~ 0,16 вес. %.

благородного талька, также свободно выросшего перпендикулярно к стенкам в жилах мощностью до 0,5 м, секущих сланцеватый апопикритовый тальк-хлоритовый камень протерозойского возраста. Серебристо-белые с перламутровым блеском кристаллы (3–5 см) мутьводжского талька, замещающего энстатит в магнезиальных скарнах протерозойской горанской свиты Юго-Западного Памира, заметно деформированы, способность расщепляться по спайности у них проявлена несколько хуже, чем у шабровского и карельского образцов. Кирибинский тальк (обр. 1006–67) образует в полостях брекчии тальк-хлоритовой породы агрегаты с относительно слабыми признаками геометрического отбора. Однако у бираканского талька (обр. 768–54) ярко выражены признаки роста в трещинной полости шириной до 5 см. Из числа особенностей других образцов можно отметить относительно большие размеры кристаллов псевдоморфного онотского талька (обр. 228–67, 230–67) и, наоборот, тонкозернистость натечного почковидного талька (обр. 183–67) этого месторождения. В последнем случае, возможно, рост происходил не из растворов, а в результате раскристаллизации геля. В табл. 2 указаны также исходные (и вмещающие) породы для всех образцов.

**Химизм.** В табл. 2 приведены химические анализы наиболее детально изученных образцов. Различия их заключаются в некоторых вариациях железистости, появлении в шабровском тальке небольшой примеси NiO, а в мутьводжском – фтора. Последнее подтверждает данные М. Росса и др. (Ross et al., 1968) о систематическом присутствии фтора в десятках долей процента в апокарбонатных тальках, тогда как в апогипербазитовых его содержание не превышает первых сотых долей процента.

При пересчете химических анализов на сумму катионов, требуемую формулой талька, лишь для шабровского талька получена удовлетворительная формула, а для других образцов обнаруживается избыток октаэдрических катионов. В частности, у образцов 1007–67 и 1005–67 он соответственно эквивалентен 0,15 и 0,5 вес. % MgO и сопровождается дефицитом кремния, эквивалентным соответственно 0,43 и 0,66 вес. % SiO<sub>2</sub>. Для подтверждения реальности этих соотношений при анализе проверялась возможность сосаждения SiO<sub>2</sub> с MgO, однако при этом не было установлено даже следов кремнезема. Важно подчеркнуть, что избыток октаэдрических катионов сопровождается пропорциональным избытком конституционной воды по сравнению с миналом (OH)<sub>2</sub>, что указывает на их структурную связь. Полученные данные подтверждают ранее систематическое отклонение состава реальных образцов талька от его кристаллохимической стехиометрии  $y_3 z_4$  (Смолин, 1967). В пересчете на 7 катионов (y + z) мерой почти неизменного избытка октаэдрических катионов будет служить дефицит кремния, доминирующего в составе талька. В табл. 3 в виде результатов такого пересчета приведен состав большинства изученных тальков (кроме трех анализированных нами по ранее произведенным анализам аналогичных образцов с тех же месторождений). Можно видеть, что качественные вариации катионного состава в целом определяются преимущественно изменениями железистости  $f = Fe/(Fe + Mg)$  (0,22–5,1%), тогда как вторым по изменчивости показателем состава выступает дефицит атомов кремния  $g = (4 - Si) / 4$ ; (0–4,12%). Эти показатели в двух главных генетических типах талька по величине вариаций меняются местами. В апогипербазитовых тальках  $f = 1,62$ –5,1% и  $g = 0$ –0,95%, а в апокарбонатных  $f = 0,22$ –1,21% и  $g = 1,55$ –4,12%. В целом по систематизированным ранее анализам талька значение g у апогипербазитовых образцов достигает 5,25%, но у многих из них близко к 0 или даже имеется некоторый избыток кремния (который слегка намечается и в нашем анализе шабровского талька). В известных же анализах апокарбонатных тальков величина g находится в указанных выше пределах, выявившихся в изученных образцах. В связи с крайней незначительным содержанием всех остальных катионов при рассмотрении химизма и свойств талька можно ограничиться учетом вариаций железистости и дефицита кремния.

Таблица 3

Сопоставление железистости тальков, их катионного состава и структурных особенностей

Месторождение и № образца	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>d</i> <sub>001</sub>
Шабры, 1008-67	1,61	0	9,342
Капливо-Муреннан-Ваарта, 1007-67	4,87	0,70	9,348
Кирябинское, 1006-67	5,1	0,95	9,354
Биракан, 763-54	0,22	2,37	9,342
Мульводж, 1005-67	0,36	1,55	9,346
Киргитей, 90-58	0,28	3,48	9,348
" 185-59	0,35	3,67	9,436
Намге, Э-440-67	0,71	3,97	9,347
Оют, 230-67	1,21	4,12	9,348-9,353

Термография. Для всех исследованных образцов получено по несколько термограмм различных типов, в том числе для части их — дериватограммы по навескам более 1 г. Химические анализы удовлетворительно указываются с потерями веса. В частности, меньшая потеря веса обр. 1007-67 по ДТГ(4,52) объясняется небольшим (~ 0,30%) увеличением веса при окислении Fe<sup>2+</sup>. Максимум выделения конституционной воды в крупнокристаллических тальках приходится на несколько большие температуры (1010-1040°), чем в тонко-чешуйчатых (обычно около 950°), и увязывается с железистостью (у обр. 1007-67 — 1010°, у обр. 1005-67 — 1040°). У наиболее железистых образцов 1007-67 и 1006-67 наблюдается также слабый излом нисходящих ветвей кривых ДТА и ДТГ главного эндотермического эффекта, что, очевидно, обусловлено несколько более низкотемпературным выделением воды, связанной с Fe. Потери воды до 800°, составляющие десятые доли процента, увязываются в анализах образцов 1005-67 и 1007-67 с количествами избыточной воды (против (ОН)<sub>2</sub>) по пересчету. На кривых ДТА бираканских тальков наблюдается расщепление эффекта диссоциации, усиливающееся по мере разупорядочения образцов (768-771-758 — см. ниже). При достоверной мономинеральности образцов это, вероятно, свидетельствует о различной природе структурно связанной в тальках воды.

Физические свойства. У трех химически проанализированных нами образцов определены удельный вес, *N<sub>g</sub>* и *2V* (табл. 1). Светопреломление варьирует очень незначительно и не коррелируется с железистостью; изменяется и *2V*, хотя, возможно, очень небольшая величина его в мульводжском тальке связана с тонкой деформацией и наложением пластинок разной ориентировки. Удельный вес достигает максимальной величины у самого железистого (*f* = 4,87%) карельского образца. Однако у наименее железистого (0,36%) мульводжского талька он слегка выше, чем у шабровского (*f* = 2% с учетом Ni). Удельный вес изученных образцов приближается к верхнему пределу колебаний этих величин по литературным данным — 2,58-2,83 (Дир и др., 1966). При этом важно подчеркнуть, что полученные нами цифры наиболее близки к удельному весу (2,791) апогипербазитового талька (*f* = 4,35%) из Мурухаттена (Du Rietz, 1935), точно отвечающего, как и тальк из Шабров, геотермическому миналу у<sub>3</sub>z<sub>4</sub>. В связи с этим следует заметить, что приведенная в справочнике У.А. Дира и др. (1966) величина нижнего предела удельного веса талька занижена, поскольку она заимствована у С.Г. Дромашко (1953), определившей такой удельный вес как раз у шабровского талька.

Структурные особенности. Структурное изучение образцов талька было выполнено электронографическим методом косых текстур и рентгенов-

скими методами монокристалла и порошка. Самым существенным результатом было выявление образцов талька со строго упорядоченной структурой, причем все они по расположению и интенсивностям рефлексов с индексами  $k \neq 3n$  соответствуют однослойной триклинной модификации 1Т<sub>к</sub>, выведенной теоретически (Звягин и др., 1968). В аналитической форме, через смещения двумерных сеток — внутрислоевые  $\sigma_i$  и межслоевые  $\tau_k$  — она выражается периодической последовательностью символов ...  $\sigma_4 \tau_2 \sigma_4 \dots$ . Между тем двухслойная моноклинная модификация 2М (...  $\sigma_3 \tau_1 \sigma_3 \tau_5 \sigma_3 \dots$ ) не была обнаружена. В соответствии с приведенными записями обе структуры характеризуются моноклинными ячейками, но лишь вторая имеет моноклинную симметрию С2/с, тогда как симметрия первой является триклинной С $\bar{1}$ . Фактически, как показал геометрический анализ дифракционных картин, элементарная ячейка структурно упорядоченных тальков является триклинной:  $a = 5,27-5,28$ ;  $b = 9,14-9,15$ ;  $c = 9,45-9,50$  Å;  $\alpha = 91^\circ$ ;  $\beta = 99,5^\circ$ . При беспорядочном чередовании разных межслоевых смещений структура не имеет строгого периода повторяемости. В то же время эти смещения не произвольны и отличаются лишь компонентой по оси  $b$ , которая к тому же кратна  $b/3$ . Поэтому подобные структуры называют полубеспорядочными (Bailey, Brown, 1962). В дифракционных картинах подобные нарушения упорядоченности обуславливают размытие рефлексов с  $k \neq 3n$  и не влияют на четкость и разрешение рефлекса с  $k = 3n$ .

В исследованных образцах была представлена практически непрерывная серия от строго упорядоченных до полностью полубеспорядочных структур талька. По этому признаку условно их можно было разделить на три группы. Для образцов первой группы положения рефлексов с  $k \neq 3n$  измерялись с достаточной точностью для нахождения триклинного угла  $\alpha \neq \pi/2$ . Для образцов второй группы эти рефлексы наблюдались на фоне диффузионного рассеяния и не позволяли надежно фиксировать отличие  $\alpha$  от  $\pi/2$ . Для образцов третьей группы эти рефлексы в отдельности не различались и характеризовались моноклинной псевдоячейкой.

По убыванию степени совершенства структуры образцы были перенумерованы, и эти номера по электронографическим и рентгеновским данным приведены в двух столбцах табл. 1. Хотя наблюдается некоторое несовпадение номеров для образцов, их распределение по группам примерно совпадает. Примечательно, что полубеспорядочность структуры была обнаружена и у некоторых монокристалльных тальков. Отсутствие каких-либо проявлений моноклинной двухслойной структуры, по-видимому, является не случайным. Оно согласуется с мнением М. Росса и др. (Ross et al., 1968) о характерности для талька триклинной модификации и выражает собой некоторое принципиальное отличие триоктаэдрических тальков от диоктаэдрических пирофиллитов. Как это следует из аналитических записей двух экспериментально наблюдавшихся среди пирофиллитов модификаций 2М и 1Т<sub>к</sub>  $\sigma_3 \tau_5 \sigma_3 \tau_1 \sigma_3 \dots$  и  $\sigma_4 \tau_2 \sigma_4 \dots$ , взаимное расположение пары смежных слоев у них одинаково или энантиоморфно друг другу, отличаясь лишь азимутальной ориентировкой. Поэтому реализация каждой структуры определяется не различиями относительных положений ближайших атомов, а структурным контролем, распространяющимся по крайней мере на двухслойные периоды, т.е. на расстояния порядка 20 Å. Уже по одной этой причине факторы, обуславливающие кристаллизацию двухслойной структуры, должны быть очень слабыми. В случае пирофиллитов они еще оказываются в состоянии содействовать образованию модификации 2М, так как смещения диоктаэдрических слоев вдоль оси  $b$  на величины, кратные  $b/3$ , приводят к различным конфигурациям общего расположения атомов, в том числе атомов Al, заселяющих октаэдры. При таких же смещениях относительное расположение октаэдрических катионов (Mg, Fe) триоктаэдрических слоев не изменается, следствием чего является еще более слабый структурный контроль, недостаточный для обеспечения формирования структур с периодом в два слоя. Более вероятны упорядоченные структуры с периодом в один слой, так как они определяются взаимодействием ближайших соседних слоев, или полубеспорядочные структуры.

Генетические типы талька	Направленность оталькования	Месторождения	№ образца	Размеры кристаллов, мм	Коэффициенты катионов в пересчете на (y+z)						Fe x атомн. %	Уд. вес	Структурные данные				Генетические особенности									
					Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ni	Al	Si	$\frac{(4-Si)}{4} \cdot 100\%$			Упорядочение		b	d <sub>001</sub>	Фация метаморфизма и ее P-T	Парагенезис талька и T кристаллизации	Условия локализации талька							
													Электронография	Рентгенография						Электронография	Рентгенография					
Апогербазитовые Жилы (кристалли- зация из истинных растворов) Низкотемпературные	Регионально-метаморфические	Шабры, Свердловской обл.	1008-67	До 40	0,048	2,935	0,012	-	-	4,005	0	1,62	-	-	2	1	9,15 <sub>5</sub>	9,342*	Зеленых сланцев T 350-500° P до 7 кб	Доломит, кальцит, гематит	T < 200°	Жила в тальк-магнетитовом камне				
			Кашиво-Муренна-Ваара, Карелия	1007-67	До 50	0,140	2,873	-	-	0,014	3,972	0,70	4,87	2,812	6	2	9,14 <sub>5</sub>	9,348*		Доломит		Жила в метакристе				
			Кирябинское, Челябинская обл.	1006-67	До 8	0,129 (MnO,002)	2,874	0,008	0,027	-	3,962	0,95	5,1	2,824	9	8	9,15 <sub>5</sub>	9,354		Хлорит		Жила в тальк-хлоритовой породе				
		Мулыводж, Таджикская ССР (Юго-Западный Памир)	Регрессивная	-	1005-67	До 50	0,011	3,027	-	-	0,024	3,938	1,55	0,36	2,802	1	3	9,14 <sub>5</sub>	9,346*	Пироксеновых амфиболитов T 650-800° P > 10 кб	Флогопит, тремолит T 620-650°	Гистерогенное замещение магниевых скарнов (тальк по энстатиту)				
					1002-67	До 20	Эти образцы близки по составу к образцу 1005-67						5	4	9,15	9,344*										
					1004-67	До 30	3	6	9,14 <sub>5</sub>	9,342*																
					1001-67	-	4	7	9,14 <sub>5</sub>	9,344*																
		Апокарбонатные Метасоматические (кристаллизация в твердой среде, кроме обр. 768-54, 183-67) Низкотемпературные	Регионально-метаморфические	-	3-440-67	0,1-0,5	0,022	3,120	-	-	0,017	3,841	3,97	0,71	-	8	9	9,15	9,347*	Роговообманковых роговиков T 550-800° P до 3 кб	Флогопит, серпентин, хлорит, доломит T ~ 400°	Гистерогенное замещение Mg = скарнов (тальк по форстериту)				
					Биракан, Хабаровский край (Малый Хинган)	768-54	0,2-4 (1,5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,776	7	5	9,14 <sub>5</sub>	9,341*	Мусковитовых роговиков T < 550° P ~ 3 кб	Тремолит, хлорит, доломит, T ~ 350°	Метасоматические тела в тремолитизированных доломитах		
						771-54	0,02-0,1 (0,04)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23	10	9,15	9,342*						
						763-54	0,03-1,2 (0,1)	0,007	3,041	-	-	0,047	3,905	2,37	0,22	-	18	11	9,15	9,342*						
						758-54	0,01-0,2 (0,02)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,807	16	12	9,14	9,342*					
					Алгуй, Кемеровская обл.	Прогрессивная	-	506-4-67	0,00X	-	-	-	-	-	-	0,25	-	22	14	9,15	9,343	Зеленых сланцев T 350-500° P до 7 кб	Тремолит, кальцит T ~ 350°	Неравномерное оталькование кремнистых доломитов (образец из коры выветривания)		
								Киргитей, Красноярский край (Енисейский край)	90-59	0,00X-0,X (0,00X)	0,009	3,126	-	-	0,004	3,861	3,48	0,28	-	13	15	9,15	9,348	Ступень аспидных сланцев T 150-300° P < 5 кб	Хлорит, доломит T ~ 250°	Метасоматические тела в доломитах (образцы из коры выветривания)
									185-59	0,00X-0,X (0,00X)	0,008	3,089	-	0,003	0,007	3,893	3,67	0,35	2,804	14	16	9,14 <sub>5</sub>	9,346			
Сарма, Иркутская обл. (Западное Прибайкалье)	Прогрессивная				-	525-67	0,004-0,025 (0,007)	-	-	-	-	-	-	-	2,780	17	17	9,15	-	-	Кальцит T ~ 200°	Оталькование кремнистых онколитовых доломитизированных известняков (присутствует органическое вещество)				
						569-67	0,02-0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	2,789	20	21	9,14 <sub>5</sub>				-			
Олот, Иркутская обл. (Восточный Саян)	Регрессивная				-	228-67	1-4	-	-	-	-	-	-	-	-	2,797	21	13	9,14 <sub>5</sub>	9,351*	Роговообманковых амфиболитов T 600-800° P 3-10 кб	Хлорит, серпентин T ~ 300°	Псевдоморфоза по доломиту			
						183-67	0,003-0,02 (0,008)	-	-	-	-	-	-	-	-	2,806	19	18	9,15	9,353						
						230-67	1,2-4,1	0,005	3,092	-	0,033	0,025	3,845	4,12	1,21	2,793	-	10	-	9,348						
						192-67	0,003-0,08 (0,03)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	20	9,15	9,348						
						216-67	0,005-0,04 (0,01)	-	-	-	-	-	-	-	-	2,793	12	22	9,14 <sub>5</sub>	9,348						
		223-67	0,002-0,02 (0,008)	-		-	-	-	-	-	-	-	-	15	23	9,15	9,348									

Примечание. За исключением образцов 1008-67, 1007-67, 1005-67, состав приводится по анализам других образцов того же месторождения. Для Киргитейского месторождения верхний анализ относится к плотному тальку (обр. 830-57), а нижний анализ - к навеске из пробы порошкового талька коры выветривания. Для Алгуйского и Саринского месторождений по средним составам руд дана лишь железистость. Номера в порядке уменьшения соответствуют понижению упорядоченности; по данным электронографии (э) и рентгенографии (р).

\* Образцы, для которых произведена рентгеновская съемка монокристаллов.

Если в слюдах нарушения упорядоченности осуществляются за счет изменения азимутальных ориентировок слоев, то в тальках, поскольку в них нет межслоевых катионов, причиной нарушений могут быть и изменения межслоевых смещений. Принимая во внимание, что в обоих экспериментально наблюдавшихся модификациях 1Тс и 2М слои имеют неизменную азимутальную ориентировку, можно предположить, что нарушения упорядоченности в их структурах связаны главным образом с вариацией только межслоевых смещений.

Сопоставление структурных особенностей тальков с вариациями состава и условиями образования. Как видно из табл. 1, свойственные талькам незначительные вариации химического состава, практически не влияют на параметр  $b$ . Наблюдается некоторая тенденция к возрастанию значения  $d_{001}$  с увеличением степени железистости. Эта зависимость наиболее четко выражена для тальков одинакового происхождения (например, апогипербазитовых). В общем случае эта зависимость не является однозначной, и на значение  $d_{001}$  могут влиять и другие факторы. В частности, при малой степени железистости проявляется тенденция к увеличению  $d_{001}$  из-за дефицита Si в тетраэдрах.

Единственная особенность состава, с которой намечается некоторая корреляция структурной упорядоченности тальков, — дефицит кремния (см. табл. 1). Этот фактор может иметь и непосредственный смысл как влияние дефектов, вычитания или замещения. К наиболее упорядоченным относится шабровский тальк без дефицита кремния, а из апокарбонатных — мутьвожский тальк, обладающий наименьшим, в своем генетическом типе, дефицитом атомов кремния. Интересно отметить, что точно такая же величина  $g$  выявляется и при пересчете анализа триклинного талька из Арнолд-Пит.

Наиболее очевидна, однако, прямая зависимость структурной упорядоченности от величины кристаллов, которая в свою очередь определяется несколькими факторами, благоприятствующими росту крупных кристаллических индивидов. Во всех образцах с упорядоченной триклинной структурой размеры кристаллов превышают десятые доли миллиметра, а наиболее упорядоченные из них имеют размеры кристаллов в десятки миллиметров. Факторы роста крупных кристаллов различны для разных генетических типов. Для жильных тальков — это возможность спокойного роста в полостях из истинных растворов при низких температурах, тогда как в остальных случаях, при кристаллизации в твердой среде, очевидно, наибольшую роль играли повышенные температуры. Роль повышенной температуры видна и при сравнении тонкочешуйчатых тальков разных месторождений. Так, у относительно высокотемпературных бираканских тальков даже при зернистости в сотые доли миллиметра степень совершенства оказалась выше, чем у оютских тальков с кристаллами размером в целые миллиметры. Вероятно, имели значение не только абсолютные величины температур, но и направленность их изменений в момент кристаллизации талька. Это видно при сопоставлении Киргитейского и Сарминского месторождений с Оютским. Первые два относятся к ступени аспидных сланцев и формировались при весьма слабом метаморфизме, однако тальк в них кристаллизовался в условиях нарастания температур. В Оютском месторождении, локализуемся в породах амфиболитовой фации, тальк образовался после максимума метаморфизма, но при несколько более высоких температурах, чем на Киргитейском и Сарминском месторождениях. Однако даже относительно крупнокристаллические образцы оютского талька (1–10 мм), кристаллизовавшегося в условиях падения температур, оказывались менее упорядоченными, чем тонкозернистые (0,00X–0,0X мм) прогрессивно-метаморфические тальки.

При рассмотрении мутьводжского талька обнаруживается еще один фактор упорядочения. Помимо того что этот самый крупнокристаллический в апокарбонатной группе тальк формировался при наиболее высоких температурах, обращает на себя внимание его кристаллизация за счет энстатита. Этот минерал из числа безводных высокотемпературных силикатов близок к тальку по составу и имеет с ним черты структурного сходства. Последнее, в частности,



определяет топотаксическую кристаллизацию энстатита при нагревании талька (Смолин, 1970). В связи с вероятной частичной унаследованностью высокой упорядоченности мутьводжского талька отметим наибольшее упорядочение среди онотских образцов относительно крупнокристаллического (1–4 мм) талька, псевдоморфного по диопсиду. Меньшая степень его упорядочения по сравнению с мутьводжским тальком, очевидно, определялась не только наличием в замещаемом минерале атомов Са, но и низкой температурой кристаллизации в твердой среде (и соответственно меньшими размерами кристаллов). Вместе с тем при одинаковых размерах кристаллов онотский тальк в псевдоморфозе по доломиту оказался менее упорядоченным, чем аподиопсидовый. Эти соотношения позволяют предполагать, что при одинаковых температурах степень совершенства структуры может определяться фактором наследования.

Установленные вариации степени упорядоченности структуры талька связаны лишь с первичными особенностями состава и условиями его кристаллизации; никаких признаков проявления постгенетических процессов обнаружить не удастся. Во всяком случае, степень упорядоченности структуры связана с геологическим возрастом тальков. Все изученные тальки имеют докембрийский, редко палеозойский возраст, причем, например, палеозойский бираканский тальк имеет более совершенную структуру, чем протерозойский онотский. Интенсивная деформация мутьводжского талька, вероятно, имевшая автокристаллизационный характер, судя по отсутствию ее признаков в других минералах месторождения, не привела к уменьшению степени упорядоченности.

Химические и термодинамические факторы структурного упорядочения талька, вероятно, нельзя считать независимыми. Намечающаяся зависимость совершенства структуры как от величины дефицита кремния, так и от температуры кристаллизации позволяет предполагать и функциональную связь последних двух параметров. Можно, однако, предположить, что в целом апогипербазитовые тальки, не только жильные, но и кристаллизовавшиеся в твердой среде, должны быть более структурно упорядоченными, чем апокарбонатные. Обусловлено это, вероятно, именно химическими факторами, поскольку известные анализы апогипербазитовых тальков больше относительно близких к теоретическому миналу. В свою очередь незначительный дефицит Si в тетраэдрах прямо соотносится с валовым составом магнезиально-силикатной среды, первоначально близким по соотношению катионов к составу талька. В связи с этим следует отметить, что крупные месторождения апогипербазитового талька приурочены лишь к метаморфизованным дунито-гарцбургитам, валовый состав которых наиболее близок к тальковому по сравнению с гипербазитами других типов (Смолин, 1962). При кристаллизации апогипербазитовых тальков в твердой силикатной среде большое влияние на структурную упорядоченность талька должен оказать фактор структурной унаследованности. Наоборот, неизменный дефицит кремния (и соответственно, вероятно, меньшее совершенство структуры) у апокарбонатных тальков находится в видимой связи с чрезвычайно ультраосновным валовым составом карбонатной среды. Помимо повышенного дефицита кремния, меньшая степень структурной упорядоченности талька при замещении карбонатных минералов может быть обусловлена и отсутствием структурной унаследованности.

#### Литература

- Дир У.А., Хауер Р.А., Зуссман Дж. Породообразующие минералы, т. 3. Слоистые силикаты. М., Изд-во "Мир", 1966.
- Дромашко С.Г. Сравнительная характеристика палыгорскита, талька и пирофиллита. — Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1953, № 7.
- Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., "Наука", 1964.
- Звягин Б.Б., Пинскер Э.Г. Электронографическое определение элементарной ячейки пирофиллита и талька и структурная связь этих минералов с монтмориллонитом. — Докл. АН СССР, 1949, т. 68, № 3.

- Звягин Б.Б., Соболева С.В., Мищенко К.С. Структуры пирофиллита и талька в свете политипии слюдоподобных минералов. – Кристаллография, 1968, т. 13, № 4.
- Корейбаум С.А. Минеральные парагенезисы тальковых месторождений. М., "Наука", 1967.
- Смолин П.П. Закономерности размещения промышленных месторождений талька на территории СССР и критерии локализации особо ценного безжелезистого талька. – В кн. "Закономерности размещения полезных ископаемых", т. VI. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Смолин П.П. Пределы и природа вариаций состава минерала талька. – Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 1.
- Смолин П.П. О природе взаимозависимостей состава, свойств, генетических типов руд и промышленных характеристик талька. – В кн. "Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии", т. I. М., "Наука", 1969.
- Смолин П.П. Термические превращения и продукты нагревания талька. – В кн. "Термоаналитические исследования в современной минералогии". М., "Наука", 1970.
- Смолин П.П. Алюооксидные талькиты Предбайкалья и схема классификации регионально-метаморфических тальконосных провинций. – Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 3.
- Bailey S.W., Brown V.E. Chlorite polytypism. I. Regular random one-layer structures. – Amer. Mineralogist, 1962, v. 47.
- Du Rietz T. Peridotites, serpentines and soapstones of Northern Sweden. – Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1935, v. 57.
- Gruner J.W. The crystal structure of talc and pyrophyllite. – Z.Kristallogr., 1934, Bd. 88.
- Hendricks S.B. On the crystal structure of talc and pyrophyllite. – Z.Kristallogr., 1938, Bd. 99.
- Rayner J.H., Brown G. Triclinic form of talc. – Nature, 1966, v. 212.
- Ross M., Smith W.L., Ashton W.H. Triclinic talc and associated amphiboles from Gouverneur mining district, New York. – Amer. Mineralogist., 1968, v. 53.

В. А. ДРИЦ, В. А. АЛЕКСАНДРОВА, П. П. СМОЛИН

## УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТАЛЬКА

В предыдущей статье настоящего сборника (П.П.Смолин и др.) показано, что тальк является однослойным и триклинным минералом, идеализированная структура которого в аналитической записи может быть представлена последовательностью символов... $\sigma_4 \tau_2 \sigma_4$ ... Здесь  $\sigma_4$  характеризует как ориентировку 2:1 слоя относительно выбранных  $a$  и  $b$  осей, так и относительные смещения тетраэдрических и октаэдрических сеток, а  $\tau_2$  – смещение центра петли нижней тетраэдрической сетки верхнего 2:1 слоя относительно центра петли верхней тетраэдрической сетки нижнего 2:1 слоя (Звягин и др., 1968). Плоскость симметрии идеализированного талькового слоя образует углы  $60^\circ$  и  $30^\circ$  с осями  $a$  и  $b$ , что обуславливает триклинную симметрию его структуры. В отличие от слюд, в структуре которых тетраэдрические сетки соседних слоев "фиксируются" межслоевым катионом, в структуре талька реализуется более благоприятное расположение слоев, при котором петли ближайших тетраэдрических сеток соседних слоев смещены в плоскости  $ab$ . В результате достигается более равномерное пространственное распределение катионов, в частности взаимодействие ближайших атомов Si соседних слоев в структуре талька частично экранируется базальными кислородами, тогда как в слюдах они практически "совпадают" в нормальной проекции на плоскость  $ab$ . Несмотря на то, что основные особенности структуры талька вытекают из рассмотрения идеализированной модели, очевидно, только знание реальной структуры позволит выявить тонкие особенности и детали атомного строения этого своеобразного минерала.

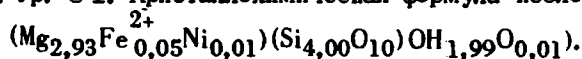
В настоящей работе проведено уточнение кристаллической структуры шабровского талька, детальная структурно-минералогическая характеристика которого дана в статье П.П.Смолина и его соавторов. Параметры ячейки минерала равны:  $a = 5,280$ ;  $b = 9,147$ ;  $c = 9,462 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ 50'$ ;  $\beta = 99^\circ$ ,

Таблица

Координаты атомов в структуре талька

Атом	"Идеальные" координаты			
	X	Y	Z	X
Mg <sub>1</sub>	0	0	0	0
Mg <sub>2</sub>	0	0,3333	0	0,0005
Si <sub>1</sub>	0,2488	0,838	0,294	0,2489
Si <sub>2</sub>	0,248	0,508	0,294	0,2481
O <sub>1</sub>	0,200	0,835	0,119	0,2009
O <sub>2</sub>	0,200	0,502	0,119	0,1985
OH	0,200	0,168	0,119	0,2006
O <sub>3</sub>	0,525	0,432	0,351	0,5252
O <sub>4</sub>	0,025	0,410	0,351	0,0230
O <sub>5</sub>	0,242	0,672	0,351	0,2477

пр. гр. С  $\bar{1}$ . Кристаллохимическая формула исследованного талька имеет вид:



Монокристаллы размером  $0,2 \times 0,2 \times 0,1$  мм<sup>3</sup> предварительно изучались оптическим методом для определения их качества и направления осей  $a$  и  $b$ . Съемка отобранного кристалла велась в камере Вайсенберга на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Были получены три развертки слоевых линий при вращении кристалла вокруг оси  $a$  и пять разверток — при вращении кристалла вокруг оси  $b$ . Интенсивности отражений оценивались визуально с помощью "марок почернения". Поправка на поглощение не вводилась. Таким образом, исходным экспериментальным материалом был набор интенсивностей 450 отражений. Предварительно были определены координаты атомов "идеальной" модели. Начало координат было выбрано в центре октаэдра, через который проходит плоскость симметрии слоя. Из анализа реальных триоктаэдрических структур, содержащих 2:1 слои, известно, что их октаэдры искажены главным образом за счет "сплющивания" вдоль оси  $c^*$ , при котором ребро крышек октаэдров, образующих почти правильные треугольники, увеличиваются, а поделенные ребра уменьшаются. Таким образом можно считать, что в нормальной проекции вершины октаэдров образуют правильные треугольники с длиной ребра, равной  $\frac{b}{3}$ . Принималось далее, что среднее межатомное расстояние  $d(\text{Mg}-\text{O})$  равно  $2,08\text{ \AA}$  (см. статью В.А. Дрица, в настоящем сборнике). Тогда высота октаэдров равна  $h = \left(4d^2 - \frac{4b^2}{27}\right)^{\frac{1}{2}} = 2,216\text{ \AA}$ , следовательно расстояние от катионов Mg по нормали до кислородных слоев равно  $1,108\text{ \AA}$ . Известно, что для тетраэдров слоистых силикатов среднее расстояние Si-O равно  $1,62\text{ \AA}$ . Если принять, что тетраэдры имеют правильную форму, то ребро тетраэдра имеет значение  $2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot 1,62 = 2,645\text{ \AA}$  и параметр  $b_t$  идеальной гексагональной тетраэдрической сетки равен  $9,162\text{ \AA}$ . В этом случае угол разворота тетраэдров  $\alpha$ , вычисленный по формуле  $\cos \alpha = \frac{b}{b_t}$ , равен  $3^\circ$ . Зная угол  $\alpha$ , легко определить

Уточненные координаты и их погрешности

Y	Z	$\sigma(X)$	$\sigma(Y)$	$\sigma(Z)$
0	0	-	-	-
0,3319	-0,0002	0,0006	0,0003	0,0004
0,8346	0,2916	0,0005	0,0003	0,0003
0,4996	0,2920	0,0005	0,0007	0,0003
0,8353	0,1186	0,0012	0,0008	0,0007
0,4990	0,1189	0,0011	0,0008	0,0007
0,1660	0,1152	0,0011	0,0006	0,0007
0,4290	0,3477	0,0012	0,0007	0,0007
0,4081	0,3493	0,0012	0,0007	0,0007
0,6672	0,3500	0,0012	0,0007	0,0007

"нормальные" координаты базальных кислорода. Если предположить, что катионы Si располагаются в "центрах тяжести" тетраэдров, то высота их расположения относительно катионов магния равна  $1,62 + 1,108 = 2,728 \text{ \AA}$ , а нормальные координаты в плоскости  $ab$  совпадают с координатами вершин октаэдров. Результирующие координаты атомов идеализированной структуры талька в триклинной ячейке приведены в таблице. Уточнение координат атомов проводилось с помощью ЭВМ (БЭСМ-4) методом наименьших квадратов. После нескольких циклов уточнения с последовательным приведением к общей шкале интенсивностей отражений был получен фактор недостоверности  $R = 0,08$  (уточненные координаты атомов и погрешности их определения приведены в таблице). Уже первое сравнение уточненных и исходных координат атомов показывает, что их значения очень близки. Существенно изменились лишь координаты OH-группы и одного из базальных кислорода ( $O_3$ ). Заметны также изменения координат Y у атомов Si. Ниже приведены межатомные расстояния, рассчитанные на основании координат атомов:

Межатомные расстояния в структуре талька,  $\text{ \AA}$

Длины связей в тетраэдрах			
Si <sub>1</sub> - O <sub>1</sub>	1,617	Si <sub>2</sub> - O <sub>2</sub>	1,617
Si <sub>1</sub> - O <sub>3</sub>	1,617	Si <sub>2</sub> - O <sub>3</sub>	1,613
Si <sub>1</sub> - O <sub>4</sub>	1,612	Si <sub>2</sub> - O <sub>4</sub>	1,620
Si <sub>1</sub> - O <sub>5</sub>	1,629	Si <sub>2</sub> - O <sub>5</sub>	1,621
Среднее	1,619	Среднее	1,618
O <sub>1</sub> - O <sub>3</sub>	2,621	O <sub>2</sub> - O <sub>3</sub>	2,634
O <sub>1</sub> - O <sub>4</sub>	2,625	O <sub>2</sub> - O <sub>4</sub>	2,643
O <sub>1</sub> - O <sub>5</sub>	2,673	O <sub>2</sub> - O <sub>5</sub>	2,634
O <sub>3</sub> - O <sub>4</sub>	2,634	O <sub>3</sub> - O <sub>4</sub>	2,660

Длины связи в тетраэдрах

$O_3 - O_5$	2,667	$O_3 - O_5$	2,627
$O_4 - O_5$	2,640	$O_4 - O_5$	2,651
Среднее	2,643	Среднее	2,641

Длины связей в октаэдрах

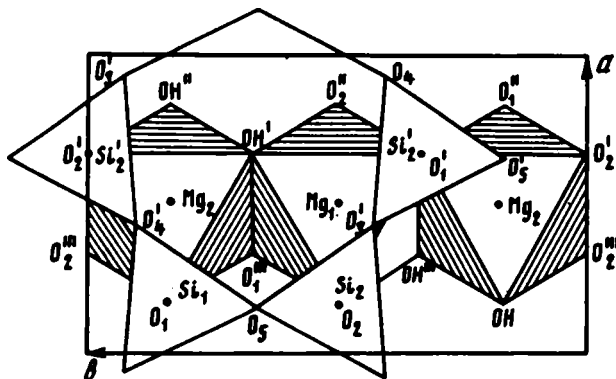
$Mg_1 - O_1$	2,081 (2)	$O_1 - OH$	3,026 (2)
OH	2,051 (2)	$O_1 - O'_2$	3,046 (2)
$O'_2$	2,088 (2)	$O'_2 - OH$	3,065 (2)
Среднее	2,073	Среднее	3,046
$Mg_2 - O'_1$	2,075 (1)	$O'_1 - O'_2$	3,076
$O_2$	2,107 (1)	$O'_1 - OH$	3,057
OH	2,051 (1)	$O'_2 - OH$	3,036
$O^*_1$	2,079 (1)	$O^*_1 - OH^*_2$	3,024
$O^*_2$	2,069 (1)	$O^*_1 - OH^*$	3,063
$OH^*$	2,072 (1)	$O^*_2 - OH^*$	3,045
Среднее	2,075	Среднее	3,050
$O'_1 - O^*_1$	2,829	$O^*_2 - OH$	2,781
$O^*_1 - O'_2$	2,846	$OH - OH^*$	2,795
$O'_2 - O^*_2$	2,825	$OH^* - O'_1$	2,813
		Среднее	2,815

Из этих данных видно, что средние расстояния катион - анион двух неэквивалентных тетраэдров равны 1,619 и 1,618 Å. Индивидуальные длины связей катион - анион очень близки к средним значениям. Тетраэдры в целом несколько сплюснены вдоль оси  $c^*$ , так как средние расстояния между базальными кислородами, образующими основания тетраэдров, примерно на 0,008 Å больше, чем средние расстояния от базальных кислорода до апикальных вершин. Среднеарифметические значения координат атомов кислорода, образующих каждый из двух независимых тетраэдров, практически совпадают с координатами атомов кремния, что свидетельствует о том, что Si находится в "центрах тяжести" тетраэдров. В структуре талька валентные усилия, приходящиеся на базальные анионы от окружающих их катионов Si, равны валентным усилиям, приходящимся на апикальные анионы от окружающих их катионов Si и Mg. В этих условиях порядки "мостиковых" и "немостиковых" связей одинаковы и равны 1,5, и нет причин для смещения тетраэдрических катионов из положения "центров тяжести" тетраэдров (см. статью В.А. Дрица, в настоящем сборнике).

Межатомные расстояния октаэдрический катион - анион в среднем равны 2,074 Å. Длины связей Mg-O в октаэдрах равны в среднем 2,063 Å, тогда как длины связей Mg-OH существенно короче (2,058 Å). Это связано, по-видимому, с тем, что протон гидроксильных групп образует водородные связи с базальными кислородами в пределах слоя. В этом случае должны появляться остаточные отрицательные заряды на кислородах гидроксильных групп и

соответственно укорачиваться связи Mg—ОН. Характерно, что средние длины связей катион — анион для двух кристаллографически независимых октаэдров слегка различаются (см. стр.101). Возможно, это связано с их разной симметрией. В Mg<sub>1</sub>-октаэдрах группы ОН расположены на противоположных вершинах, а в Mg<sub>2</sub>-октаэдрах они образуют поделенные ребра между двумя Mg<sub>2</sub>-октаэдрами. В то же время разные длины связей в Mg<sub>1</sub>- и Mg<sub>2</sub>-октаэдрах могут быть обусловлены преимущественным заселением Mg<sub>2</sub>-октаэдров атомами Fe<sup>2+</sup>.

Рис. 1. Нормальная проекция фрагмента талькового слоя



В целом октаэдры "сплюснуты" вдоль оси  $c^*$ , так как длины ребер крышек октаэдров (3,048 Å) короче длин поделенных ребер (2,815 Å; рис. 1). Превращение октаэдров в уплощенные антипризмы является характерной особенностью структур триоктаэдрических минералов, в результате которой катионы максимально разобцены в плоскости  $ab$ . При постоянном среднем расстоянии Mg—O это возможно лишь за счет удлинения ребер крышек октаэдров и соответствующего уменьшения поделенных ребер так, чтобы средняя длина ребер октаэдров оставалась неизменной. Примечательно, что как и в случае тетраэдров, октаэдрические катионы находятся практически точно в "центре тяжести" соответствующих антипризм.

При сочленении тетраэдрических и октаэдрических сеток в 2:1 слое, по-видимому, не происходит существенного "возмущения" октаэдрических сеток, и несоответствие их размеров компенсируется небольшим разворотом тетраэдров ( $3^{\circ}41'$ ;  $3^{\circ}48'$ ;  $4^{\circ}03'$ ). Следует отметить, что для большинства слоистых силикатов параметр  $b_1$  тетраэдрической сетки, т.е. тот параметр, который был бы у сетки при отсутствии разворота тетраэдров, может быть оценен по формуле (Bailey, 1966)  $b_1 = 9,04 - 0,92Al_x$ , где  $Al_x$  отвечает содержанию Al в тетраэдре состава  $AlSi_{1-x}$ . Следовательно, для талька этот параметр должен быть равен  $9,04 \text{ \AA}$ . В действительности для талька значение  $b_1 = 9,169 \text{ \AA}$ . Столь сильное расхождение вычисленных и экспериментальных значений  $b_1$  связано с тем, что в большинстве изученных структур слоистых силикатов форма тетраэдров сильно искажена, и, в частности, они вытянуты вдоль оси  $c^*$ . Одна из причин почти правильной формы тетраэдров в тальке состоит в соразмерности сеток Mg-октаэдров и Si-тетраэдров.

Таким образом, 2:1 слой талька испытывает очень незначительные искажения и фактически очень близки к строению идеализированного 2:1 слоя с симметрией  $2/m$ . Небольшие вариации межатомных расстояний являются результатом электронейтральности как слоев в целом, так и образующих их атомов.

Связь между последовательными слоями, очевидно, носит вандерваальсовский межмолекулярный характер. На рис. 2 изображены базальные анионы тетраэдрических сеток двух смежных 2:1 слоев. В направлении  $[110]$  зигзагообразные, из-за разворота оснований тетраэдров, "цепочки" базальных анионов O<sub>3</sub> и O<sub>5</sub> одного слоя почти совпадают с такими же "цепочками" дру-

гого слоя. Наложение этих цепочек осуществляется таким образом, что каждый анион одной цепочки располагается между двумя анионами другой. При этом расстояние между парами анионов  $O_3-O_5$  соседних слоев равно  $3,065\text{Å}$ , а между парами  $O_3-O_3$  и  $O_5-O_5$  — соответственно  $3,192$  и  $3,194\text{Å}$ . На рис. 2 видно, что атомы  $O_5$  нижнего слоя смещены в сторону ближайших катионов Si верхнего слоя и, наоборот, атомы  $O_5$  верхнего слоя смещены к катионам Si нижнего слоя. В этом проявляется тенденция атомов  $O_5$  экранировать электростатическое отталкивание катионов Si одного слоя и катионов Mg соседнего слоя, которые по нормали к слоям располагаются почти друг

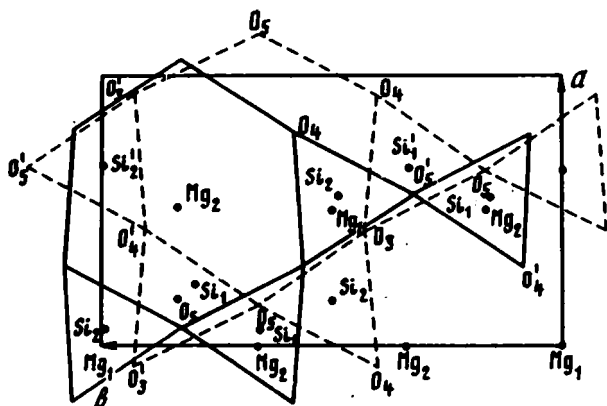


Рис. 2. Схематическое изображение в нормальной проекции ближайших тетраэдрических сеток соседних тальковых слоев

над другом (см. рис. 2). Стремлением достичь максимально доступного экранирования катионов Mg и Si можно объяснить эффект отмеченного выше сплющивания тетраэдров по оси  $c^*$ . За счет этого эффекта увеличились линейные размеры тетраэдрических сеток, соответственно возрос угол разворота оснований тетраэдров; это в свою очередь привело к сближению атомов  $O_5$  одного слоя с ближайшими катионами Si соседнего слоя (см. рис. 2). Для идеальной структуры талька угол моноклинности  $\beta$  должен равняться  $100^{\circ}43'$

( $\cos \beta = \frac{a}{3c}$ ), в действительности  $\beta = 99^{\circ}$ . Уменьшение угла  $\beta$  по сравнению с идеальным, по-видимому, связано со стремлением катионов соседних слоев избежать взаимного "наложения" (в нормальной проекции), чтобы по возможности уменьшить электростатическое отталкивание. Действительно, в идеальной структуре талька катионы Mg одного слоя должны проецироваться по нормали к слоям на катионы Si верхней и нижней тетраэдрических сеток соответственно нижнего и верхнего смежных слоев. В реальной структуре, как это видно на рис. 2, меньший  $\beta$  приводит к тому, что катионы Mg и Si соседних слоев уже не находятся на одной прямой по нормали к слоям, и атомы Si верхнего слоя смещены в положительном направлении вдоль оси X приблизительно на  $0,29\text{Å}$ . Вместе с тем уменьшение угла  $\beta$  также способствует отмеченному выше сближению анионов  $O_5$  одного слоя с катионами Si смежного слоя (см. рис. 2). Основной причиной уменьшения угла  $\beta$  и отклонения  $\alpha$  от  $90^{\circ}$  является изменение значений компонент межслоевых смещений по X и Y осям по сравнению с идеальными. Действительно, согласно символической записи структуры талька компоненты смещений, выраженные в долях  $a$  и  $b$  периодов ячейки, должны быть равны  $-1/3, -1/3$  для характеристики положения центра петли тетраэдров верхней сетки относительно центра симметрии 2:1 слоя и  $1/3, -1/3$  для характеристики положений верхней петли тетраэдров нижнего слоя относительно нижней петли верхнего слоя. В реальной структуре значения соответствующих компонент равны  $-0,3375; -0,3367$  и  $0,386, -0,3404$ . Таким образом, наиболее заметное отклонение от "идеальных" значений отмечается для компоненты межслоевых смещений вдоль

оси  $a$ . Ее увеличение от  $1/3$  до  $0,386$  приводит к более равномерному пространственному распределению катионов и лучшему экранированию их электростатического отталкивания базальными анионами. Смещение соседних тетраэдрических сеток смежных слоев на  $-0,3406b$  вдоль оси  $Y$  обеспечивает более равномерное распределение анионов  $O_3$  и  $O_5$  (см. рис. 2), что при смещении сеток на  $-0,326b$  ( $a = 90^\circ$ ). В последнем случае сильно возрастает расстояние пар  $O_3-O_5$  соседних слоев.

#### Литература

- Звягин Б.Б., Соболева С.В., Мищенко К.С. Структуры пиррофиллита и талька в свете политипии слоуподобных минералов. - Кристаллография, 1968, т. 13, № 4.  
Bailey S.W. Status of clay mineral structures. - Clays and Clay minerals, 1966, v. 14.

О. С. ЛОМОВА

### ГЛУБОКОВОДНЫЕ ПАЛЫГОРСКИТОВЫЕ ГЛИНЫ ВОСТОЧНОЙ АТЛАНТИКИ<sup>1</sup>

(материалы рейсов 2, 14 "Гломар Челленджер")

В настоящей работе рассматривается уникальное проявление палыгорскитовой минерализации нового генетического типа, представляющее собой пластовые глубоководные глины почти мономинерального палыгорскитового состава, локализованные у подножия континентального склона Западной Африки, вулканических островов Мадейры, Канарских, Зеленого Мыса и генетически связанные с продуктами щелочного вулканизма.

Толща палыгорскитовых глин вскрыта при глубоководном бурении на и/с "Гломар Челленджер" скважинами рейсов 2 и 14. Максимальные концентрации палыгорскита в осадках скважин 12 и 137-141, а также возрастное соотношение палыгорскитосодержащих слоев (табл. 1) свидетельствуют о наличии региональной зоны палыгорскитообразования эоцен-палеоценового, частично позднемиоценового возраста, линейно вытянутой вдоль подошвы континентального склона Африки к северу от островов Зеленого Мыса и выклинивающейся к северо-западу от острова Мадейры (скв. 135, 136). По геофизическим данным эта зона пространственно сближена с субпараллельными ей гравиметрической и магнитной аномалиями (Hayes, Pimm, 1972). Скважины, выходящие к востоку от магнитной аномалии, показали отсутствие богатых палыгорскитовых глин или выклинивание их (рейс 14, скв. 135, 139; рейс 3, скв. 13).

Все обнаруженные к настоящему времени в осадках Мирового океана проявления палыгорскитов и сепиолитов относятся к двум морфологическим типам минерализации: 1) рассеянному аллотигенного и вулканогенно-гидротермального генезиса (Heezen et al., 1965; Hathaway, Sachs, 1965; Горбунова, 1966, 1972; Bonatti, Ioensun, 1968; Esteoule et al., 1970; Bowles et al., 1971; и 2) прожилковому наложенно-гидротермальному (Свальнов, 1974). Многочисленными скважинами глубоководного бурения в Тихом океане и Средиземном море установлена также рассеянная палыгорскитовая минерализация преимущественно в карбонатных илах и глинах, реже в турбидитных и пелагических глинах (рейсы 7, 13, 16). Мощные пластовые глины палыгорскит-сепиолитового состава были известны только в осадках древних мелководных бассейнов континентальных озер и морей, относимых большинством авторов к осадкам аридного типа литогенеза (Страхов, 1962; Ратеев, 1964; Милло,

<sup>1</sup> Образцы для изучения были любезно предоставлены в лабораторию А.Г. Коссовской Национальным научным фондом по океаническому бурению (по проекту DSDP).



Таблица 1

Концентрации палыгорскита в ядрах скважин 12 и 137-141 (Initial Reports..., 1970, 1972)

№ сква- жины	Возраст осадков	Интервал, м	Мощность, м	Содержание палыгорскита, %
12	Ранний эоцен	75-160	85	50-80
137	Поздний мел	100-220	120	38-86
138	Поздний мел - ранний мел	118 184 383	150	90 24
140	Эоцен - палеоцен	312-432 512-513		120
141	То же	118-120 192	70?	78-86 9 и 80

1968; и др.). Наличие регионально распространенных мощных пластов эоцен-верхнемеловых палыгорскитовых глин в глубоководном участке Атлантического океана представляет большой интерес. Расшифровка их генезиса наряду с изучением особенностей минеральных парагенезисов связана с реконструкцией геологических процессов в тектонически ослабленной зоне подошвы континентального склона Африки.

Толща палыгорскитовых глин ограничена по простиранию с севера Южно-Атласским разломом, с юга - разломом, зарождающимся в центральной части побережья Гвинейского залива и трассирующимся к островам Зеленого Мыса. Вулканические острова Зеленого Мыса, Канарские и Мадейра, существующие по крайней мере с мелового или позднеюрского времени, характеризуются периодическими вспышками вулканизма, приуроченными к известным орогенным и посторогенным тектоническим стадиям развития Африканского континента (Ханн, 1971). В районе островов многие авторы отмечают вулканизм наземного типа, формирующий купола щитовых и центральных вулканов на островах, и подводного - экструзии, силлы, покровы.

Скважиной 141 рейса 14 вскрыт один из типичных в этом районе базальтовый диапир, представленный в сводовой части автометасоматически измененным щелочным базальтом (Wright et al., 1971). Такие диапиры, по всей вероятности, представляют собой своего рода "неродившиеся вулканы", выведение которых на поверхность океанического дна препятствовали пластичные перекрывающие осадки. А.Н. Заварицким (1944, 1958), В.Е. Ханном (1971) и другими авторами отмечается преобладание вулканизма щелочного ряда на западном побережье Африки и на вулканических архипелагах. Наиболее интенсивен щелочной вулканизм на рубеже мела и палеогена и в самом начале палеогена, совпадающий с активизацией тектонических движений по ослабленным зонам. В качестве дифференциатов щелочно-базальтовой магмы отмечаются кислые эффузии, иногда в пределах одного вулканического аппарата. Щелочной характер вулканитов преобладал до второй половины миоцена. Продукты вулканизма среднего плиоцена на континенте и островах имеют обычный базальтовый состав, с подчиненным значением щелочных эффузивов. В составе пород, формирующих острова, отмечаются трахибазальты, нефелиниты, лимбургиты, фонолито-трахиты и др. А.Н. Заварицкий подчеркивает значительную роль нефелинитов, вплоть до образования высокомагнезиальных мелилитовых базальтов.

На основании материала, изложенного выше, можно утверждать существование уже с позднего мела ослабленной тектонической зоны значительной мощно-

сти, в пределах которой интенсивно проявлен многовыходной вулканизм (Влодавец, 1971) с различным составом вулканитов и длительной продолжительностью активности. Подобная специфика вулканизма должна была отразиться в своеобразном "пятнистом" распределении тефры различного типа в океанических осадках, что по результатам исследований вещественного состава осадков, формирующих разрезы скважин рейсов 2 и 14, привело к пятнисто-линзовидному площадному распространению различных по исходному химическому и конечному минеральному составу пород.

Станция 12 рейса 2, образцы пород кернов скважин которой изучены автором статьи, расположена в 400 км к северо-западу от островов Зеленого Мыса (19°40' с.ш. и 26° з.д., глубина 4 557 м). Скважины 12С и 12В дали в совокупности разрез осадков от морского дна до глубины 218,5 м, представленный тремя типами пород: 1) четвертичными и плиоценовыми нанопланктон-фораминиферовыми илами и глинами; 2) бескарбонатными алевротуффитовыми глинами, датируемыми плиоценом; 3) мономинеральными палыгорскитовыми глинами эоценового возраста с маломощными прослоями осадков другого состава. Здесь проанализированы в основном два последних типа пород, изученных автором по образцам из отдельных интервалов (табл. 2). В выводах по литологическим особенностям разреза и всей толщи использованы данные отчета по бурению (Peterson et al., 1970; Fan, Rex, 1972).

Бескарбонатные алевротуффитовые типы (интервал 41 - 59 м) переслаиваются до глубины 47 м с карбонатными органогенными илами плиоцена (см. табл. 2). Ниже они составляют основную массу разреза. Основными компонентами пелитовой фракции являются игольчатый ферримонтмориллонит и каолинит (Коссовская и др., 1975, Ломова, 1975). Силикатный материал нанопланктон-фораминиферовых глин (обр. 41, 43) близок по минеральному и химическому составу к алевротуффитовым глинам (см. табл. 2), и на электронно-микроскопических снимках наряду с карбонатными компонентами (кокколиты, фораминиферы) фиксируются также игольчатый ферримонтмориллонит, смектиты и каолинит (табл. 1, а). В иммерсионных препаратах в тех и других глинах отмечено значительное количество стекол, основных - замещенных палагонит-цеолитовым агрегатом, и свежих - преимущественно кислых, пеплового типа, а также цеолиты, вулканогенные плагиоклазы (андезин) и санидин. В составе терригенной составляющей - кварц, полевые шпаты, слюды мусковитового и биотитового рядов. Значительную долю составляют огненно-красные слюдopodobные чешуйки, описываемые Д. Метьюзом (1973) как фрагменты разрушенных корок закалывания базальтов подводных извержений.

На глубине 49 м осуществляется переход от массивных, однородных по составу слоистых алевротуффитовых глин к брекчиевидной породе, состоящей из обломков измененных туфов остроугольной или каплевидной формы, замещенных и сцементированных глинисто-цеолитовым агрегатом. Рентгеновский анализ пелитовой фракции брекчиевидной глины показал присутствие небольшого количества палыгорскита, но игольчатый ферримонтмориллонит затрудняет его идентификацию на электронно-микроскопических снимках. В интервале 58-60 м после алевритового прослоя с карманами полевошпатового песка и пепла появляются темно-коричневые глины, обогащенные Mn и Fe. По рентгенограмме марганцевый минерал этих обломков был расшифрован как тодорокит (Ломова, 1975), отмеченный П.Ф. Андрущенко и др. (1975) в верхних частях разрезов осадков южной части Тихого океана, подвергшихся термальному "пропариванию". В интервале 59-75 м состав глин остается практически неизменным; увеличивается содержание палыгорскита до 10-40%, одновременно появляются сепиолит, кристобалит, клиноптилолит. Отмечаются прослой и карманы пеплового материала.

Мономинеральные палыгорскитовые глины локализованы в интервале 75-160 м, В связи с раздробленностью зерна, а иногда его отсутствием, утверждать однозначно об их продолжении трудно, но существующий материал свидетельствует о наличии "дискретных" слоев различного состава с чередованием

Таблица 2

Интервалы опробования скважин 12-С и 12-В

№ скважины, керны, секции	Интервал глубины отбора секции, м	№ образца	Порода
12-С-4-2	37-42,40-42	41	Нанопланктон-фораминиферовая глина
12-С-4-3	37-42,100-102	42	Алевротуффитовая массивная глина
12-С-5-1	37-42,135-137	43	Нанопланктон-фораминиферовая глина
12-С-5-2	37-42, 69-71	44	Алевротуффитовая массивная глина
12-С-5-3	37-42, 69-71	45	То же
12-С-6-1	58-60, 144-146	46	Алевротуффитовая брекчиевидная глина
12-С-6-2	58-60, 15-17	47	То же с Mn-Fe конкрециями и корками
12-С-9-2	85-87, 25-27	48	Пальгорскитовая глина
12-С-10-1	96-97, 100-102	49	То же
12-С-11-1	104-106, 73-75	50	" "
12-С-12-1	113-114, 85-87	51	" "
12-В-1-1	114, 22-24	52	То же с Mn-Fe с корками
12-В-2-1	161-163, 135-137	53	Пальгорскитовая глина
12-В-2-2	161-163, 40-42	54	То же

богатых пальгорскитом и сепиолитом глин, вулканических стекол, кремней и цеолитовых глин вплоть до основания скважины, обогащенной аутигенным доломитом контактово-метасоматического или гидротермального генезиса (Rad, Rösch, 1972; Метьюз, 1973).

Вся толща бедна фаунистическими остатками, но на глубине 161,5 м встречены радиоляриевые осадки эоцена, содержащие пиритизированные радиолярии и прослой кремней. Самые древние осадки на глубине 218 м содержат радиолярии нижнего эоцена (Peterson et al., 1970).

Пальгорскитовые глины интервала 75-160 м, изученные автором по обр. 48-54, резко отличны от перекрывающих пород. Они тонкодисперсны и пластичны, окрашены в светлые тона, отчетливо проявляют коллоидные и тиксотропные свойства. Слоистость выражена слабо и проявляется иногда послойно ориентированными цепочковидными выделениями фрамбондов пирита. Содержание пальгорскита достигает 80-90%. Он преобладает буквально во всех фракциях от опалесцирующей взвеси до фракции 0,005-0,01 мм. Под электронным микроскопом видна высокая степень кристалличности пальгорскита, образующего характерные "снопы" из отдельных волокон (табл. I, б; табл. II, а,б). На дифрактограммах пальгорскит фиксируется по четким рефлексам 10,6 и 6,3 Å. Такие образования могут кристаллизоваться или в поверхностных неконсолиди-

рованных илах или в высокопористых средах. Данные отчета свидетельствуют об аномально высокой пористости палыгорскитовых глин, что, вероятно, обеспечило интенсификацию всех процессов постседиментационного преобразования исходного вулканокластового материала и обусловило свободный рост кристаллов палыгорскита.

Специфической особенностью океанических палыгорскитовых глин является присутствие каолинита, индицируемого по базальному рефлексу 7,1, устойчивому после обработки 10%-ной HCl в течение двух часов. Совершенство кристаллов (четкие гексагоны иногда друзовидные скопления) (см. табл. I, а) и резкие пики базальных рефлексов позволяют считать каолинит в отмеченных осадках аутигенным, связанным или с микролокальной кислой средой внутри (или вокруг) камер органических остатков (Коссовская и др., 1975), или с метастабильным состоянием ассоциации палыгорскит - каолинит, фиксирующей определенный этап формирования осадков. Незначительное количество органических остатков и исчезновение каолинита в более глубоких частях разреза подтверждает скорее второе предположение. В нижних более древних и соответственно более интенсивно измененных слоях в условиях высоких значений pH поровых растворов палыгорскитовых глин, кристаллы каолинита полностью или частично растворяются и по морфологии сходны с терригенным окатанным каолинитом. В небольшом количестве во всех образцах присутствуют ферритомонтмориллонит и разбухающие смектиты, иногда в смешанном чередовании с пакетами гидрослюды и хлорита. В нижней части разреза монтмориллонит почти исчезает, а во фракции 0,002-0,005 и 0,005-0,01 мм наряду с кварцем, полевыми шпатами и иногда крестопазитом появляется клиноптилолит.

По химическому составу палыгорскитовые глины исключительно однородны, иногда представляют собой почти чистый палыгорскит (табл. 3,4, обр. 51-52). Во всех образцах содержится до 5-6% SiO<sub>2</sub> аморфн., определяемой в содовой вытяжке и связанной не только с остатками радиолярий, но в основном с вулканическими стеклами, являющимися основным компонентом крупных фракций. Отмечены стекла разного состава и различной степени разложивности, с преобладанием гиалокластов в отличие от плиоценовых алевротуффовых глин, обогащенных пепловыми кислыми стеклами. Более основные стекла замешены палагонит-цеолитовым агрегатом или пелитовым материалом монтмориллонит-палыгорскитового состава. Центральная часть таких стекол иногда сохраняет реликтовую изотропность. Редкие кислые стекла не изменены. Очень характерны клиноптилолит в виде бесцветных призматических кристаллов и санидин, представленный водяно-прозрачными четкими кристаллами - вулканидами. Об участии щелочного вулканогенного материала в формировании толщи свидетельствуют не только последние два минерала, но и повышенное содержание кристаллитов апатита, магнетита и, что особенно важно, одиночных зерен редких и специфичных для щелочного вулканизма минералов - мелилита и гельвина, обнаруженных в крупных фракциях обр. 47 и 53 вместе с крупными обломками авгитового стекла. В обр. 53 присутствует также гарниерит в почковидных глауконитоподобных зернах с высоким показателем преломления и сферолитовым угасанием. Мелилит является характерным минералом нефелиновых базальтов, распространенных в изучаемом районе, а гарниерит, обычно связанный с выветриванием никельсодержащих основных пород, мог образоваться при высвобождении рассеянного в основных стеклах никеля или миграции инфильтрационных растворов, обогащенных глубинными компонентами. В образцах 50 и 53 тяжелая фракция представлена черными и бурыми марганцево-железистыми обломками (тодорокитом).

Терригенные (кварц и полевой шпат, кроме санидина) и органогенные (радиолярии, диатомы, фосфатфрагменты) компоненты составляют незначительную часть фракций изученных образцов, что связано с разубоживанием их вулканогенным материалом, а в некоторой степени и с подавлением продуцирования организмов. Отдельные вспышки роста биомассы (радиоляриевые сланцы) отражают перерывы в поступлении тефрового материала.

Таблица 3

Химический состав (в вес.%) пород кернa скв. 12 рейса 2 "Гломар Челленджер"

ОКИСЛЫ	№ образца					
	41	42	43	44	45	46
SiO <sub>2</sub>	<u>25,0</u> 52,40	44,98	<u>28,32</u> 50,00	47,42	52,49	46,70
TiO <sub>2</sub>	<u>0,68</u> 1,42	0,80	<u>0,57</u> 1,08	1,02	0,11	0,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>7,97</u> 16,70	21,50	<u>8,14</u> 15,35	20,44	18,64	22,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>3,55</u> 7,44	13,72	<u>5,14</u> 9,69	9,60	8,57	8,58
FeO	<u>0,26</u> 0,55	0,13	<u>0,27</u> 0,51	0,23	Нет	Нет
CaO	<u>29,74</u> 1,13	0,54	<u>26,26</u> 2,00	1,54	1,97	0,28
MgO	<u>1,28</u> 2,68	3,18	<u>1,50</u> 2,84	2,43	1,63	2,53
MnO	<u>0,10</u> 0,21	0,30	<u>0,14</u> 0,26	0,28	0,31	0,07
Na <sub>2</sub> O	<u>1,43</u> 3,00	0,25	<u>1,22</u> 2,30	0,21	1,42	0,10
K <sub>2</sub> O	<u>1,51</u> 3,16	2,44	<u>1,73</u> 3,26	2,44	2,63	1,92
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	<u>3,48</u> 7,3	7,29	<u>3,66</u> 6,91	7,37	6,45	10,14
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	<u>1,59</u> 3,53	4,58	<u>2,40</u> 4,54	6,45	5,08	5,54
CO <sub>2</sub>	22,80	Нет	19,75	Нет	Нет	0,18
C <sub>орг</sub>	0,04	"	0,27	"	0,27	0,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<u>0,08</u> 0,17	0,12	<u>0,15</u> 0,28	0,34	0,24	0,14
Сумма	<u>99,51</u> 90,57	99,83	<u>99,57</u> 99,63	99,77	99,81	99,81
SiO <sub>2</sub> (кварц) I и II вытяжка	Не опр.	3,83	Не опр.	1,76	12,04	Не опр.
SiO <sub>2</sub> аморфн.		3,85	1,89	1,75	Не опр.	" "
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не опр.	1,50	0,07	0,92	" "	" "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	" "	0,03	0,30	0,02	" "	" "
CaCO <sub>3</sub>						
44,88						

Примечание. Под чертой - окислы, пересчитанные на бескарбонатное вещество.

## № образца

48	49	50	51	52	53	54
51,98	50,79	50,96	53,31	53,95	52,61	53,33
0,08	0,63	0,76	0,61	0,48	0,50	0,85
13,26	11,66	12,29	11,82	13,60	9,91	9,96
7,65	9,79	6,13	4,35	5,58	6,87	5,83
0,20	Нет	0,08	0,51	0,26	0,25	0,42
2,08	0,90	1,49	1,10	0,28	2,85	1,63
4,76	4,66	7,29	6,62	6,50	6,78	6,26
0,08	0,06	0,04	0,02	0,05	0,06	0,02
1,17	1,90	1,76	1,35	1,92	2,22	1,70
1,68	1,92	1,22	2,37	2,57	1,92	1,95
9,86	9,88	8,82	7,08	9,62	9,60	7,91
6,79	6,50	7,71	7,08	4,76	4,33	7,72
0,17	0,19	0,21	0,36	Нет	Нет	0,24
0,05	0,17	0,35	0,52	0,33	0,51	1,22
0,51	0,66	0,48	0,64	0,20	1,80	0,50
100,32	99,71	99,55	100,29	100,13	100,21	99,54
Не опр.	Не опр.	1,67	Не опр.	5,42	4,72	Не опр.
" "	" "	2,10	1,89	2,80	5,95	" "
" "	" "	Нет	0,38	0,28	0,05	" "
" "	" "	0,42	0,02	<0,07	0,07	" "

Таблица 4

Химический состав (в вес.%) фракции &lt; 0,001 мм зерна скв. 12 рейса 2

Окислы	№ образца						
	41	42	43	44	45	46	47
SiO <sub>2</sub>	44,10	47,03	47,11	46,86	47,46	47,60	46,01
TiO <sub>2</sub>	0,80	1,12	0,78	0,82	0,54	0,70	1,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,50	18,61	22,39	21,52	21,84	22,42	21,89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,42	12,85	7,81	9,06	7,96	7,98	12,86
FeO	0,11	0,11	0,51	Нет	Нет	0,14	0,09
CaO	1,84	1,08	0,20	0,34	0,30	0,25	0,86
MgO	2,84	3,58	3,19	3,16	2,70	2,21	2,65
MnO	0,14	0,26	0,11	0,22	0,32	0,06	0,51
Na <sub>2</sub> O	0,39	0,30	0,44	0,32	0,36	0,18	0,25
K <sub>2</sub> O	2,07	2,44	2,71	2,32	2,10	1,84	1,93
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	10,60	7,23	9,48	9,92	10,15	19,44	7,09
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	5,84	5,30	4,72	5,10	5,92	6,02	4,81
CO <sub>2</sub>	0,10	Нет	0,33	Нет	0,11	Нет	Нет
C <sub>орг</sub>	0,20	"	Нет	0,28	0,28	0,54	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,11	0,13	0,11	0,10	0,14	0,13
Сумма:	100,13	100,01	99,91	100,03	100,14	99,52	100,24
SiO <sub>2</sub> (кварц)	Не опр.	0,83	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,58
I и II вытяжка							
SiO <sub>2</sub> аморфн.	" "	3,64	" "	" "	" "	" "	3,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	" "	1,05	" "	" "	" "	" "	1,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	" "	Нет	" "	" "	" "	" "	0,03

Анализ количественного распределения минералов и минеральных ассоциаций, проведенный нами по результатам рентгеновского изучения осадков одновозрастной толщи осадков по разрезам скв. 135-141 рейса 14 (Fan, Rex, 1972), показал, что палыгорскитовым глинам всех скважин свойственна вулканогенная ассоциация - палыгорскит, сепиолит, монтмориллонит (14А), каолинит, кристобалит, клиноптилолит, санидин, пирит. Установлено отсутствие корреляционных трансгрессивно-регрессивных взаимоотношений между монтмориллонитом и палыгорскитом, характерных для эвапоритовых палыгорскит-фосфоритовых осадков третичных бассейнов Западной Африки (Милло, 1968). В пределах разрезов всех скважин отмечаются "дискретные" слои, обогащенные палыгорскитом, кристобалитом в ассоциации с клиноптилолитом, или монтмориллонитом. В скважинах 140 и 141 отмечаются мономинеральные про-

№ образца						
48	49	50	51	52	53	54
50,39	50,28	50,40	51,89	52,27	54,77	54,16
0,78	0,68	0,85	0,68	0,85	0,68	0,68
15,22	17,35	13,54	12,67	12,83	11,46	11,51
5,96	5,12	5,07	3,99	5,27	4,46	3,41
0,14	Нет	0,28	0,86	0,43	0,50	1,14
2,94	0,98	1,00	0,70	0,64	1,29	0,94
4,19	5,40	6,66	8,04	7,19	7,11	7,38
0,07	0,05	0,02	0,06	0,02	0,03	0,01
0,52	0,17	1,06	0,68	0,55	0,55	0,49
1,66	1,22	1,12	2,11	2,11	1,61	1,61
11,05	9,43	11,70	10,30	8,97	9,67	10,47
6,49	8,32	7,67	6,72	7,37	7,20	7,22
Нет	0,36	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
0,23	0,37	0,38	0,63	0,14	0,28	0,74
0,52	0,15	0,92	0,64	0,92	0,69	0,69
100,16	99,88	100,67	99,97	99,56	100,3	100,45
Не опр.	0,98	Не опр.	Не опр.	0,75	2,31	1,06
1,99	Не опр.	3,50	5,79	6,16	2,52	3,36
0,03	“ ”	0,56	0,31	0,35	0,35	0,46
0,10	“ ”	0,06	0,06	0,04	Нет	0,06

слои палыгорскитовых глин, разделенные чисто бентонитовыми глинами. В отдельных интервалах зафиксированы аутигенные доломит, сидерит, сапонит, гекторит (Rad, Rösch, 1972), связанные с инфильтрационно-термальными растворами, мигрирующими в толще осадков. Важным фактом является присутствие межпластовых тел базальтов щелочного и толеитового рядов в основаниях скважин 136, 137, 138. Базальты подверглись значительному аутометасоматическому и гидротермальному изменению, сопровождавшемуся выносом  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  (Wright et al., 1972) и других элементов и сходному с процессами преобразования щелочных базальтов Атлантического хребта (Melson et al., 1967, 1968) и базальтов банки Суоллоу (Метьюз, 1973).

В целом анализ материала по скважинам 12, 135–141 позволил установить своеобразный и неравномерный характер распространения толщи на площади и в



разрезах с образованием локальных, линзовидных прослоев различного состава при общей региональной выдержанности толщи.

Авторами отчетов по рейсам 2 и 14 утверждается аутигенный характер палыгорскита в изученном районе. Генезис его связывается с преобразованием вулканического стекла, но остается довольно проблематичным источник  $Mg^{2+}$  и реакционноспособной  $SiO_2$ , которых безусловно недостаточно в гидратированном гиаокластовом материале щелочных вулканитов для новообразования палыгорскита (Bonatti, Yoensun, 1968). Кремнистые организмы, которыми обеднена изученная толща (при хорошей сохранности и отсутствии следов растворения целых панцирей и обломков), вряд ли могли восполнить недостаток  $SiO_2$ . Не решается также проблема регулирования щелочного режима, необходимого для образования палыгорскита в отсутствие карбонатов, столь характерных для палыгорскитовых проявлений известных генетических типов.

Рассмотрение особенностей распространения палыгорскитовых глин, геолого-тектонической позиции и характерных особенностей парагенетических минеральных ассоциаций позволяет нам высказать следующие предположения:

1. Палыгорскитовые глины Восточной Атлантики являются новым генетическим типом палыгорскитовой минерализации, генетически связанным с продуктами щелочного вулканизма.

2. Палыгорскит образовывался по дисперсным вулканогенным продуктам гиаокластового типа, которые в связи с своей крайней неустойчивостью являлись прекрасной "матрицей" для наложенного воздействия активных термальных растворов, обогащенных  $Mg^{2+}$  и  $SiO_2$ . В палыгорскит преобразовывались "дискретные" слои в условиях щелочного режима, обусловленного характером исходного материала — продуктов щелочно-базальтового вулканизма.

3. Преобразование вулканогенного тефрового материала происходило путем интенсивной гидратации с последующими процессами глубокого разложения. Термальные растворы, связанные как с тектоническими зонами, так и с гидротермально-метасоматическими преобразованиями щелочно-базальтовых пород, могли приводить к преобразованию неустойчивого щелочного материала до полного растворения с последующей хемогенной кристаллизацией палыгорскита. В условиях избытка  $Mg^{2+}$  и недостатка (или отсутствия)  $Al_2O_3$  (например, в карбонатных осадках) образовывались сепиолит и аутигенный доломит. Крупные частицы стекла сохраняли реликтовые стадии преобразования. Побочными продуктами являлись клиноптилолит, монтмориллонит, смешанослойные образования, кристобалит, пирит и окислы Mn и Fe.

## Литература

- Андрущенко П.Ф., Градусов В.П., Ерошев-Шак В.А., Яшина Р.М., Баритовский Ф.Е. Состав и строение метаморфизованных железо-марганцевых конкреций жильных новообразований гидроокислов марганца и вмещающих их пелагических осадков в южной котловине дна Тихого океана. — Изв. АН СССР, серия геол., 1975, № 1.
- Андрущенко П.Ф., Скорнякова Н.С. Текстуры и минеральный состав железо-марганцевых конкреций Южной части Тихого океана. — Океанол., 1969, т. IX, вып. 2.
- Влодавец В.И. Об ареальном и многовыходном вулканизме. — В кн. "Вулканизм и глубины Земли". М., "Наука", 1971.
- Заварицкий А.Н. Введение в петрохимию. М., Изд-во АН СССР, 1944.
- Заварицкий А.Н. Изверженные горные породы. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Горбунова З.Н. Глинистые минералы, распространенные в осадках Индийского океана. — Океанол., 1966, т. VI, вып. 2.
- Горбунова З.Н. Палыгорскиты из кернов глубоководного бурения в Тихом океане. — Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 2.
- Ломова О.С. Глубоководные палыгорскитовые глины Восточной Атлантики и генетическая связь их с щелочным вулканизмом. — Литол. и полезн. ископ., 1975, № 4.

- Коссовская А.Г., Гушина Е.Б., Дриц В.А., Ломова О.С., Серебренникова Н.Д. Минералогия и геохимия мезо-кайнозойских отложений Атлантического океана по материалам рейса 2 Гломар Челленджер. — Литол. и полезн. ископ., 1975, № 6.
- Милло Ж. Геология глин. Л., "Недра", 1968.
- Метьюз Д.Х. Измененные базальты банки Суоллоу и Западных подводных гор в северо-восточной части Атлантического океана. — В кн. "Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана". М., "Мир", 1973.
- Ратеев М.А. Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. — Тр. ГИН АН СССР, 1964, вып. 112.
- Свальнов В.Н. Новообразованный палыгорскит в осадках станции 4599 (Индийский океан). — Океанол., 1974, № 1.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Хаин В.Е. Региональная геотектоника (Северная и Южная Америка, Антарктида и Африка). М., "Недра", 1971.
- Bonatti E., Joensun O. Palygorskite from Atlantic deep sea sediments. — Amer. Mineralogist, 1968, v. 53.
- Bowles F.A., Anjino E.A., Hosterman J.W., Galle O. Karmie. Precipitation of deep-sea palygorskite and sepiolite. — Earth and Planet. Sci. Letters, 1971, v. 11, N 4.
- Esteoule J., Esteoule-Choux J., Melguen M., Seibold E. Sur la presence d'attapulgitе dans les sediments du Golf Persique. — C.r., Acad. sci. Paris, 1970, ser. D, t. 271.
- Fan P., Rex R.W. X-Ray mineralogy studies — leg. 14. — Initial Reports Deep sea Drilling project, 1972, v. XIV.
- Hathaway J.C., Sachs P.P. Sepiolite and clinoptilolite from the Middle Atlantic Ridge. — Amer. Mineralogist, 1965, v. 50.
- Hayes D.E., Pimm A.C. Bathymetric, magnetic and seismic reflection data. — Initial Reports Deep sea Drilling project, 1972, v. XIV.
- Heezen B.C., Nesteroff W.D., Oberlin A., Sabatier G. Découverte d'attapulgitе dans les sediments profonds du golfe d'Aden et la mer Rouge. — C.r. Acad. sci. Paris, 1965, t. 260.
- Melson W.G., Thompson G., Andel Tj. Volcanism and metamorphism in the Mid-Atlantic ridge. — J. Geophys. Res., 1968, v. 73, N 5925.
- Melson W.G., Yarosewich E., Ciffilli R., Thompson G. Alkali olivine basalt dredged near St. Pauls rocks. Mid-Atlantic Ridge. — Nature, 1967, v. 215, N 5099.
- Peterson M.N.A., Edgar N.T., von der Borch C.C., Rex R.W. — Initial Reports Deep sea Drilling project., v. II, 1970.
- Rad Ul. von, Rösch H. Mineralogy and origin of clay minerals, silica and authigenic silicates in leg 14 sediments. — Initial Reports Deep sea Drilling project, v. XIV, 1972.
- Wright T.L., Benson W.E., Melson W.G., Hart S.R. Petrology of basaltic rocks collected from leg 14. — Initial Reports Deepsea Drilling project., v. XIV, 1972.

Б. А. САХАРОВ, В. А. ДРЮЦ

СРАВНЕНИЕ РАССЧИТАННЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ  
ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН ДЛЯ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ  
МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАОЛИНИТОВЫЕ СЛОИ

Введение

Известно, что смешанослойные минералы широко распространены в поверхностной зоне земной коры. Их детальное изучение во многих случаях может способствовать решению различных генетических задач. Однако в настоящее время отсутствует метод, позволяющий получать дифракционные картины от смешанослойных кристаллов конечной толщины с любым числом переслаивающихся компонентов, с учетом их рассеивающей способности и разным порядком их чередования, которые были бы идентичны с экспериментальными дифрактограммами. Решение данной задачи представляет не только практический, но и научный интерес, поскольку появится возможность изучать дифракционные эффекты от различных модельных структур, не ожидая пока природа "подарит" нам объекты, характеризующиеся всем спектром различий в числе и свойствах компонентов, способе их чередования и т.п. В какой-то степени решению указанной задачи посвящена данная работа.

Характер чередования слоев в смешанослойных структурах

Чередование слоев разных типов в кристаллах смешанослойных структур может осуществляться с разной степенью порядка. Характеристикой степени порядка может служить число слоев, от которых зависит вероятность нахождения  $n$ -го слоя в кристалле. Это число называется фактором ближнего порядка и обозначается буквой  $S$ . В случае полного беспорядка вероятность нахождения произвольного слоя в кристалле не зависит от соседних с ним слоев и  $S = 0$ . Если вероятность встретить в кристалле слой какого-либо типа в положении  $n$  ( $n$  - порядковый номер слоя в кристалле при произвольном, но определенном направлении вдоль нормали к слоям) зависит от  $(n-1)$ -го слоя, то  $S = 1$ ; если эта вероятность зависит от  $(n-1)$  и  $(n-2)$  слоев, то  $S = 2$  и т.д.

Характер чередования слоев в структуре смешанослойного минерала определяется вероятностными коэффициентами, обозначения которых для разных  $S$  приведены ниже:

$$\begin{array}{cccc}
 S = 0 & S = 1 & S = 2 & S = 3 \\
 W_i & W_i; P_{ik} & W_i; P_{ik}; P_{ikl} & W_i; P_{ik}; P_{ikl}; P_{iklm}
 \end{array}$$

где  $i, k, l, m = 1, 2, \dots, R$ ;

$R$  - число типов слоев, из которых состоит смешанослойная структура;

$W_i$  - вероятность найти в кристалле слой  $i$ -го типа;

$P_{ik}$  - вероятность найти в кристалле слой  $k$ -го типа при условии, что он следует за слоем  $i$ -го типа;

$P_{ikl}$  - вероятность найти в кристалле слой  $l$ -го типа при условии, что он следует за парой слоев  $ik$ ;

$P_{iklm}$  - вероятность найти в кристалле слой  $m$ -го типа при условии, что он следует за тройкой слоев  $ikl$ .

Между вероятностными коэффициентами при заданных  $S$  и  $R$  существуют определенные соотношения. В частности при  $S = 3$  эти соотношения имеют вид:

$$\sum_{i=1}^R W_i = 1 \quad i = 1, 2, \dots, R \quad (1)$$

$$\sum_{k=1}^R P_{ik} = 1 \quad i = 1, 2, \dots, R \quad (2)$$

$$\sum_{l=1}^R P_{ikl} = 1 \quad i, k = 1, 2, \dots, R \quad (3)$$

$$\sum_{m=1}^R P_{iklm} = 1 \quad i, k, l = 1, 2, \dots, R \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^R W_i P_{ik} = W_k \quad k = 1, 2, \dots, R \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^R W_{ik} P_{ikl} = W_{kl} \quad k, l = 1, 2, \dots, R \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^R W_{ikl} P_{iklm} = W_{klm} \quad k, l, m = 1, 2, \dots, R \quad (7)$$

Здесь:  $W_{ik}$  - вероятность найти в кристалле пару слоев  $ik$ ;  
 $W_{ikl}$  - вероятность найти в кристалле тройку слоев  $ikl$ .

Для  $S = 0$  выполняется только условие (1), для  $S = 1$  - условия (1), (2) и (5), для  $S = 2$  - условия (1), (2), (3), (5), (6). Очевидно, чередование слоев при  $S = 0$  является частным случаем порядка чередования при  $S = 1$ , когда выполняется условие  $P_{ik} = W_k$ . Аналогично порядок чередования при  $S = 2$  описывает, как частный случай, порядок чередования при  $S = 1$  и т.д.

### Метод расчета дифракционных картин

За основу при расчете дифракционных картин от смешанослойных структур был принят матричный метод Дж. Какинюки и И. Комура (Kakinoki, Komura, 1952), позволяющий вычислить среднюю величину интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных одномерно неупорядоченными кристаллами, в которых характер нарушений задается с помощью вероятностных коэффициентов. Неоспоримым преимуществом этого метода по сравнению с другими (Hendricks, Teller, 1942; Mering, 1949; Mac-Ewan, 1958) является возможность одновременно учитывать рассеивающие способности слоев разного типа, конечную толщину кристалла и разный характер чередования слоев при  $S \leq 1$ . Для произвольного  $S$  модифицированная нами формула средней интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных в обратном пространстве вдоль оси  $c^*$  смешанослойными кристаллами, состоящими из  $N$  слоев и  $R$  типов слоев, имеет вид:

$$H_S = N \text{Spur } V_1(r^*) W_1 + \left\{ \sum_{q=2}^S (N-q+1) \text{Spur } V_q(r^*) W_q \prod_{k=1}^{q-1} \Phi_{qk}(r^*) + \sum_{n=1}^{N-s} (N-S+1-n) \text{Spur } V_s(r^*) W_s \prod_{k=1}^{s-1} \Phi_{sk}(r^*) [\Phi_{ss}(r^*) P_s]^n + \text{компл. сопряж.} \right\}, \quad (8)$$

где  $V_1, V_q, V_s$  — матрицы структурных факторов для слоев разного типа;  $W_1, W_q, W_s$  — матрицы вероятностных коэффициентов нахождения в кристалле групп различных слоев;  $\Phi_{qk}, \Phi_{sk}, \Phi_{ss}$  — матрицы фазовых множителей;  $P_s$  — матрица условных вероятностных коэффициентов нахождения в кристалле групп различных слоев.

Структурные факторы элементарных ячеек слоев разного типа для произвольной точки обратного пространства  $r^*$  вдоль оси  $c^*$  могут быть вычислены по формуле:

$$F(r^*) = \sum K_j f_j(r^*) \exp 2\pi i r^* Z_j, \quad (9)$$

где  $Z_j$  — координата  $j$ -го атома в элементарной ячейке, в  $\text{Å}$  по нормали к слоям;  
 $K_j$  — кратность атомов  $j$ -го сорта;  
 $f_j$  — фактор атомного рассеяния для  $j$ -го атома.

Реальные условия съемки на дифрактометре приводят к тому, что "идеальный" профиль дифракционных линий, зависящий только от структуры исследуемого объекта и описываемый формулой (8), искажается вследствие "инструментальных" эффектов. Измеренный дифракционный профиль линий  $J(Q)$  является сверткой "идеального" дифракционного профиля  $H(Q)$  и функции  $G(Q)$ , описывающей влияние "инструментальных" факторов:

$$J(Q) = \int H(Q') G(Q-Q') dQ'. \quad (10)$$

Окончательное выражение для интенсивности рассеяния может быть получено путем корректировки (10) на геометрический и поляризационный факторы.

На основании формул (8), (9), (10) с учетом Лоренц-поляризационного фактора была составлена программа на ЭВМ (БЭСМ-4), позволяющая рассчитывать дифракционные картины от любых моделей смешанослойных структур, характеризующихся фактором ближнего порядка  $S \leq 3$ . Во всех дальнейших расчетах в качестве "инструментальной" функции  $G(Q)$  был использован профиль линии первого базального рефлекса триклинного каолинита.

### Модели смешанослойных структур

До недавнего времени считалось, что в природе существуют лишь смешанослойные минералы, структура которых образована совокупностью 2:1 слоев, разделенных межслоевым материалом, разным по составу, природе и строению (например, монтмориллонитовым, слюдяным, хлоритовым и т.п.). Вместе с тем возможность образования систем из чередующихся в пределах одного кристалла гетерогенных в структурном отношении слоев, например каолинитовых и монтмориллонитовых, казалось невероятной, тем более что подобные смешанослойные минералы не были встречены, несмотря на интенсивные исследования глин. Однако в последние годы в ряде работ (Shimoyama et al., 1969; Shultz et al., 1970; Wiewiora, 1971, 1972; Sakharov, Drits, 1973) описаны смешанослойные минералы каолинит-монтмориллонит. В случае смешанослойных минералов, в которых 2:1 слои разделены разными по природе межслоевыми промежутками, задание структурных моделей не вызывает затруднений. Действительно, достаточно задавать каждый тип переслаивающегося компонента как совокупность 2:1 слоя плюс межслоевой материал, характеризующий природу этого компонента, выбрать начало координат в плоскости базальных кислородов тетраэдров 2:1 слоя и затем для данного  $S$  и  $R$  привести значения вероятностных коэффициентов, чтобы однозначно охарактеризовать рассматриваемую модель смешанослойной структуры. Более сложная ситуация возникает при рассмотрении моделей смешанослойных структур, образованных каолинитовыми и монтмориллонитовыми слоями. В принципе можно представить несколько вероятностных моделей для рассматриваемых смешанослойных образований, отличаю-

Рис. 1. Схематическое изображение моделей различных смешанослойных структур каолинит - монтмориллонит

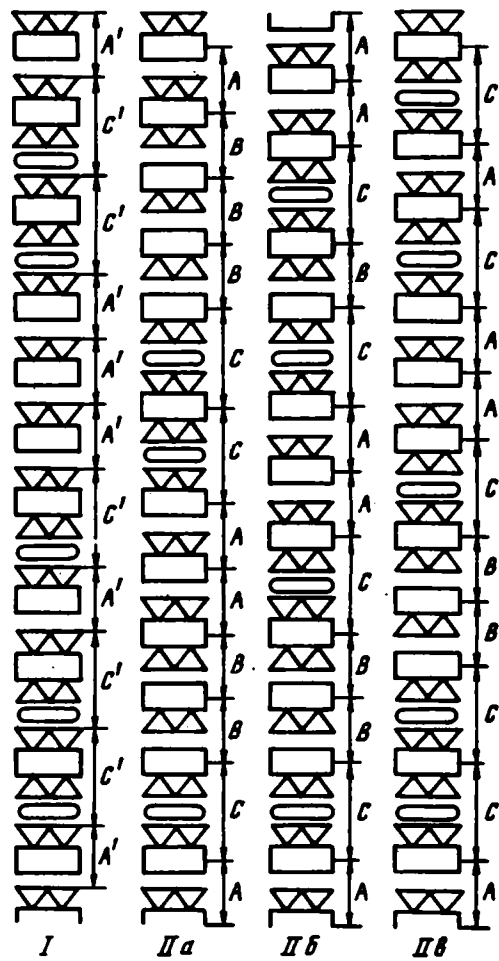
Модель I: A' и C' - соответственно каолинитовые и монтмориллонитовые слои.

Модель II (а, б, в): А и В - 7 Å-структурные компоненты, С - монтмориллонитовый компонент

шихся характером связей между 2:1 и 1:1 слоями и последовательностью тетраэдрических и октаэдрических сеток у 1:1 слоев в заданном направлении вдоль нормали к слоям.

Вариант. В пределах каждого кристалла все 1:1 слои эквивалентны в отношении последовательности тетраэдрических и октаэдрических сеток, т.е. в заданном направлении вдоль оси  $c^*$  каолинитовые слои всегда начинаются с идентичного типа сетки. В рассматриваемой модели водородные связи должны существовать не только между двумя соседними каолинитовыми слоями, но и между базальными OH-группами каолинитового слоя и атомами кислорода, примыкающего к нему 2:1 слоя. В этих условиях молекулы  $H_2O$  могут находиться либо между двумя 2:1 слоями, либо между 2:1 и 1:1 слоями, причем всегда эти молекулы располагаются только между двумя кислородными базальными плоскостями тетраэдрических сеток слоев. Следовательно, молекулы  $H_2O$  могут примыкать лишь к кислородной поверхности каолинитового слоя. Схематично расположение слоев для данной модели (модель I) смешанослойной структуры приведено на рис. 1. При расчете структурных факторов начало координат каолинитового и монтмориллонитового слоев удобно выбирать на поверхности базальных кислородов тетраэдрических сеток слоя. Эти плоскости атомов являются близкими по составу и рассеивающей способности. Такой выбор начала координат обусловлен тем, что всегда одна из внешних поверхностей кристалла образована кислородной поверхностью тетраэдрической сетки, независимо от того, с какого типа слоя начинается и каким типом слоя заканчивается кристалл.

Вариант. В отличие от варианта I в данной модели допускается неэквивалентность 1:1 слоев в отношении последовательности тетраэдрических и октаэдрических сеток в заданном направлении вдоль оси  $c^*$ , т.е. эти слои в пределах одного кристалла могут быть взаимно перевернуты. Для того чтобы в этой модели оперировать с минимальным числом типов слоев, необходимо выбрать начало координат в плоскости октаэдрических катионов 2:1 и 1:1 слоев. С достаточным приближением можно полагать, что в случае Al-диоктаэдрических монтмориллонитов состав и число октаэдрических катионов 2:1 и 1:1



слоев в проекции на ось  $c^*$  будет идентичным. Данную модель смешанослойной структуры при выбранном начале координат можно рассматривать как состоящую из трех компонентов, обозначенных на рис. 1 (модели II а, б, в) буквами А, В и С. Буквами А и В обозначены взаимно перевернутые  $7 \text{ \AA}$  структурные компоненты, составленные одной тетраэдрической и двумя половинками октаэдрических сеток. Монтмориллонитовый компонент С образован двумя "разрезанными" пополам и противоположным образом ориентированными 2:1 слоями, разделенными разбухающим межслоевым промежутком, к которому с двух сторон примыкают тетраэдрические сетки двух половинок 2:1 слоев. В данной модели водородные связи между каолинитовыми и соседними 2:1 или 1:1 слоями (как и в варианте I) реализуются при любом сочетании А, В и С. Однако в такой модели всегда отсутствуют сочетания типа АВ, приводящие к формированию одноэтажных гидрагилитоподобных слоев (см. рис. 1, модель II а). Если других ограничений нет, то, как это видно на рис. 1, в модели II а наряду с монтмориллонитовыми слоями встречаются перевернутые каолинитовые слои, смежные перевернутые пары 1:1 слоев, кислородные базальные плоскости которых разделены молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  или глицерина, пирофиллитовые слои, базальные кислороды которых образуют водородные связи с примыкающими сверху и снизу  $\text{OH}$ -группами 1:1 слоев. Если запрещены сочетания ВА, то в такой модели отсутствуют пирофиллитовые слои (см. рис. 1, модель II б). Наконец, если в структуре отсутствуют сочетания АСВ, то это значит, что в ней не встречаются два развернутых 1:1 слоя, между тетраэдрическими сетками которых располагаются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 1, модель II в).

III вариант. Предполагается, что в модели смешанослойной структуры чередуются три типа слоев: каолинитовые, монтмориллонитовые и слоистые; сохраняется идентичность 1:1 слоев в отношении последовательности тетраэдрических и октаэдрических сеток в заданном направлении вдоль оси  $c^*$ ; имеются водородные связи между  $\text{OH}$ -поверхностями каолинитовых слоев и базальными кислородами 1:1 и 2:1 слоев. Начало координат слоев разного типа удобно выбрать на поверхности базальных кислородов.

### Анализ рассчитанных дифракционных картин

Р. Теттенхорст и Р.Ц. Рейнольдс (Tettenhorst, Reynolds, 1971) показали, что в зависимости от выбора начала координат распределение интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных отдельным монтмориллонитовым слоем вдоль оси  $c^*$ , существенно изменяется. Аналогичная ситуация наблюдается и для каолинитовых слоев. На рис. 2 показано распределение интенсивности лучей для каолинитового слоя при разном выборе начала координат (на поверхности базальных кислородов и в центре октаэдрических сеток). Аналогичные кривые получе-

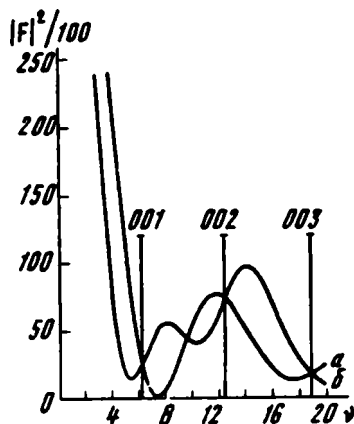


Рис. 2. Кривые распределения интенсивности рентгеновских лучей ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1\alpha_2} = 1,54178 \text{ \AA}$ ) для каолинитового слоя при выборе начала координат

а - на поверхности базальных кислородов; б - в центре октаэдрических сеток для А и В структурных  $7 \text{ \AA}$  компонентов

ны и для монтмориллонитового слоя, межслоевой промежуток которого заполнен молекулами глицерина. Распределение интенсивности для 7 Å-структурных компонентов А и В при выборе начала координат в центре октаэдра является тождественным и существенно отличается от распределения интенсивностей для 7 Å слоя при выборе начала координат на поверхности базальных кислородов. По этой причине значения межплоскостных расстояний базальных отражений от тонких кристаллов смешанослойных структур должны зависеть, при прочих равных условиях, от их толщины. В связи с этим нами были рассчитаны дифракционные картины для смешанослойных структур каолинит – монтмориллонит для кристаллов, содержащих 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50 и 100 слоев, при разном выборе начала координат. Полученные результаты при  $S = 0, W_k = 0,5$  и при  $S = 1, W_k = 0,5, P_{km} = 1$  приведены на рис. 3 для отражений с межплоскостными расстояниями в области 8,2 – 8,5 Å (индекс  $k$  относится к каолинитовым, а  $m$  – к монтмориллонитовым слоям). На рис. 3 видно, что если начало координат выбрано на поверхности  $O_{5аз}$ , то с увеличением толщины кристалла значение анализируемого межплоскостного расстояния уменьшается, совпадая с истинным при  $N = 100$ . Наоборот, при выборе начала координат в центре октаэдров значение  $d$  с увеличением числа слоев увеличивается, также совпадая с истинным  $d$  при  $N = 100$ . Наиболее резкое отклонение наблюдаемых значений  $d$  от истинных имеет место при  $N < 10$ . При  $N = 20$  отклонение от

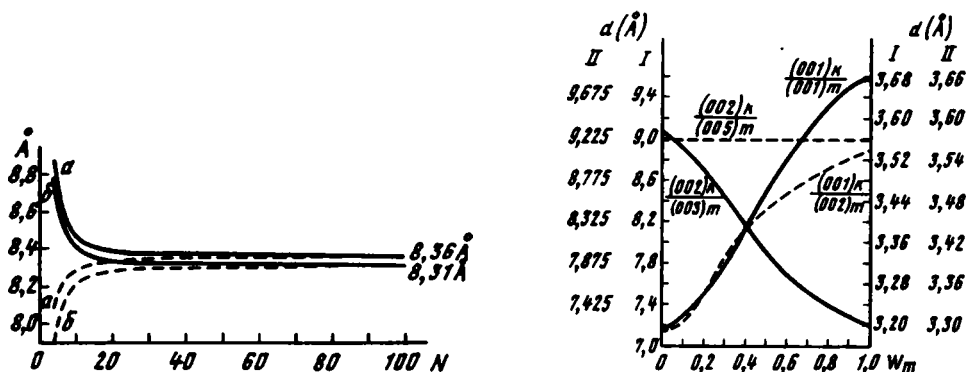


Рис. 3. Зависимость значений  $d$  базальных отражений от общего числа слоев в кристалле  $N$  для смешанослойных структур каолинит – монтмориллонит

а –  $S = 0, W_k = 0,5$ ; б –  $S = 1, W_k = 0,5, P_{km} = 1$  при разном выборе начала координат. Пунктирные кривые соответствуют структурам, у которых начало координат выбрано в центре октаэдрических сеток; сплошные – структурам, у которых начало координат выбрано на поверхности базальных кислородов тетраэдров

Рис. 4. Зависимость значений  $d$  базальных отражений от содержания монтмориллонитовых слоев ( $W_m$ ) для неупорядоченных смешанослойных минералов каолинит–монтмориллонит. Пунктирные кривые соответствуют насыщенному, а сплошные – обезвоженному состоянию структур. Значение  $d$  на левой оси ординат соответствует  $\frac{(001)_k}{(002)_m}$  для насыщенного глицерином и  $\frac{(001)_k}{(001)_m}$  для обезвоженного состояния, а на правой оси  $\frac{(002)_k}{(005)_m}$  для насыщенного состояния и  $\frac{(002)_k}{(003)_m}$  для обезвоженного состояния. В зависимости от высоты монтмориллонитового слоя в обезвоженном состоянии (9,6 или 9,9 Å) необходимо использовать значения  $d$ , приведенные в колонках I и II



истинного значения  $d$  составляет  $0,03-0,04 \text{ \AA}$ , что соответствует ошибкам в измерении  $Q$  порядка  $0,02-0,03^\circ$  для области анализируемых величин  $d$ . Очевидно, для значений  $d$  в области  $3,5 \text{ \AA}$  отклонения от истинных с изменением  $N$  пренебрежимо малы. На основании полученных данных все дальнейшие расчеты проводились при  $N = 20$ , так как ошибки в определении  $d$  на экспериментальных дифракционных кривых соответствовали рассчитанным.

Для модели I были рассчитаны дифракционные картины для  $S = 1$ . Расчет осуществлялся для двух случаев: а) разбухающие межслоевые промежутки монтмориллонитового типа заполнены молекулами глицерина; б) межслоевые проме-

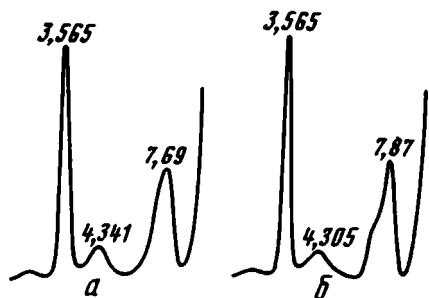


Рис. 5. Рассчитанные дифракционные кривые

а - модель II,  $S = 0$ ,  $W_A = W_B = 0,333$ ,  $P_{BA} = P_{AB} = 0$ ; б - модель I,  $S = 0$ ,  $W_A' = 0,666$

жутки монтмориллонитового типа обезвожены. Анализ смешанослойных структур в насыпленном и обезвоженном состояниях вызван тем, что в этих случаях достигается максимальная однородность межслоевых промежутков монтмориллонитового типа и их толщина не зависит существенно от влажности и типа обменных катионов. Принималось, что в насыпленном состоянии толщина монтмориллонитовых слоев равна  $17,78 \text{ \AA}$ , а в обезвоженном -  $9,6$  или  $9,9 \text{ \AA}$ . На рис. 4 показан характер изменения межплоскостных расстояний базальных отражений для смешанослойных структур каолинит - монтмориллонит при  $S = 0$  в зависимости от содержания монтмориллонитовых слоев. Дифракционные особенности смешанослойных структур каолинит - монтмориллонит (модель I) при  $S = 1$  подробно описаны в работе авторов (Дриц, Сахаров, 1974).

Кроме того, нами были рассчитаны дифракционные картины для смешанослойных структур каолинит - монтмориллонит с неэквивалентными 1:1 слоями. Оказалось, что дифракционные картины от моделей I и II различаются эффектами второго порядка, которые, по-видимому, не всегда можно выявить в экспериментальных условиях. В качестве примера на рис. 5 приведены для сравнения дифракционные кривые, рассчитанные при  $S = 0$  для моделей I и II. В случае модели I  $W_A' = 0,666$ , а в случае модели II  $W_A = W_B = 0,333$  и  $P_{BA} = P_{AB} = 0$ .

Для трехкомпонентных смешанослойных структур (модель III) были рассчитаны дифракционные картины только для случая  $S = 0$ . В таблице приведены значения межплоскостных расстояний для отражений, выявленных на рассчитанных дифракционных картинах для смешанослойных структур в трех состояниях, в которых межслоевые промежутки монтмориллонитового типа заполнены молекулами глицерина, катионами  $Mg$ ,  $H_2O$  и обезвожены. Главная особенность, отличающая дифракционные картины трехкомпонентных смешанослойных структур от двухкомпонентных состоит в следующем. В случае двухкомпонентных структур с чередующимися  $7$  и  $17,8 \text{ \AA}$  слоями на дифракционных картинах всегда имеется отражение, межплоскостное расстояние которого равно  $3,56-3,57 \text{ \AA}$  и практически не зависит от соотношения слоев разного типа. В случае трехкомпонентных систем значение  $d$  этого отражения при чередовании  $7$ ;  $17,8$  и  $10 \text{ \AA}$  слоев зависит от содержания  $10 \text{ \AA}$  слоев. Данные таблицы позволяют из анализа экспериментальных дифрактограмм от природных смешанослойных минералов, снятых при разных обработках, определять соотношения чередующихся слоев в случае  $S = 0$ .

## Экспериментальные результаты

Неупорядоченный смешанослойный минерал каолинит - монтмориллонит. В качестве примера двухкомпонентной системы с неупорядоченно чередующимися ( $S = 0$ ) каолинитовыми и монтмориллонитовыми слоями рассмотрим обр. 244-8 из коры выветривания эоценовой вулканогенной серии Черноморского побережья Аджарии. Рентгенограмма этого образца в насыщенном глициерином и прокаленном до  $300^{\circ}\text{C}$  состоянии содержит отражения с  $d$ , равными 7,50; 3,56; 7,50 и 3,50 Å. С помощью рис. 4 легко определить, что образец действительно является смешанослойным минералом, в котором соотношение каолинитовых и монтмориллонитовых слоев равно 0,8 : 0,2. Надежным подтверждением этого является хорошее соответствие дифракционных кривых, с рассчитанными для данного соотношения 1:1 и 2:1 слоев в насыщенном и обезвоженном состояниях (рис. 6).

Трехкомпонентные смешанослойные минералы каолинит - монтмориллонит - слюда. В качестве примера рассмотрим дифракционные особенности двух образцов юкатанских глин Мексики, любезно предоставленных нам доктором Л. Шульцем. Эти образцы были описаны Л. Шульцем с соавторами (Schultz et al., 1970) как двухкомпонентные смешанослойные минералы каолинит-монтмориллонит. Однако эти авторы высказали идею о возможном присутствии в этих минералах слюдистых слоев. Наши расчетные данные полностью подтвердили это предположение. Экспериментальные результаты, полученные для разных состояний образцов (насыщенных глициерином, катионами Mg и обезвоженных при  $300^{\circ}\text{C}$ ) не соответствовали в совокупности рассчитанным дифракционным кривым для двухкомпонентных структур при разных концентрациях каолинитовых и монтмориллонитовых слоев. Наличие  $10\text{Å}$  слоев в исследуемых образцах качественно было установлено из анализа дифрактограмм, полученных

Таблица

Значения  $d$ , полученные из рассчитанных дифракционных картин для смешанослойных структур каолинит - монтмориллонит - слюда в трех состояниях

Соотношение $W_k : W_m : W_c$	Насыщенный катионами Mg*		Насыщенный глициерином		Обезвоженный	
	$d$	$d$	$d$	$d$	$d$	$d$
0,90:0,05:0,05	-	-	7,29	3,561	7,32	3,547
0,85:0,05:0,10	7,30	3,553	7,40	3,548	7,42	3,528
0,80:0,10:0,10	-	-	7,51	3,547	7,54	3,506
0,80:0,05:0,15	-	-	7,51	3,531	7,54	3,511
0,78:0,12:0,10	7,31	3,553	7,56	3,548	7,56	3,498
0,75:0,15:0,10	-	-	7,69	3,546	7,68	3,482
0,75:0,10:0,15	-	-	7,68	3,532	7,70	3,487
0,70:0,20:0,10	-	-	7,88	3,545	7,86	3,458
0,70:0,15:0,15	7,40	3,553	7,86	3,534	7,83	3,461
0,70:0,10:0,20	7,52	3,520	7,86	3,517	7,88	3,468
0,65:0,20:0,15	7,40	3,550	8,03	3,530	7,99	3,435
0,65:0,15:0,20	7,52	3,523	8,04	3,520	8,02	3,445
0,60:0,30:0,10	-	-	8,16	3,547	8,21	3,404
0,60:0,25:0,15	7,41	3,545	8,09	3,534	8,21	3,411
0,60:0,20:0,20	7,52	3,523	8,20	3,520	8,24	3,418
0,60:0,10:0,30	-	-	8,24	3,485	8,28	3,430

\* При расчете дифракционных кривых принималось, что высота монтмориллонитового слоя с катионами Mg в межслоевых промежутках равна  $14,33\text{Å}$ ; высота слюдистого слоя равна  $10,0\text{Å}$ .

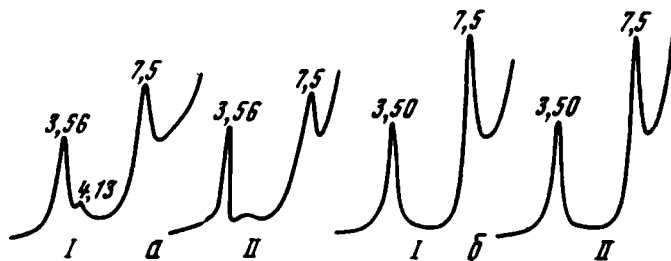


Рис. 6. Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) дифракционные кривые для обр. 244-8 в насыщенном глицерином (а) и обезвоженном (б) состояниях

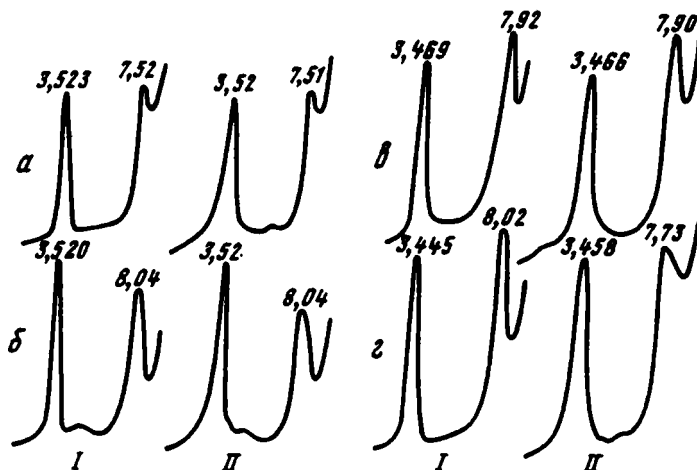


Рис. 7. Рассчитанные (I) и экспериментальные (II) дифракционные кривые для образца из района Текул в насыщенном катионами Mg (а), молекулами глицерина (б), молекулами этиленгликоля (в) и обезвоженном (г) состояниях

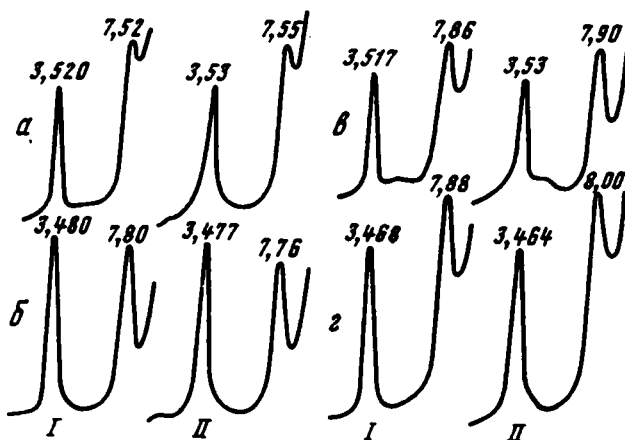


Рис. 8. Рассчитанные (I) и экспериментальные (II) дифракционные кривые для образца из района Тепакан в насыщенном катионами Mg (а), молекулами глицерина (б), молекулами этиленгликоля (в) и обезвоженном (г) состояниях

от насыщенных глицерином и катионами Mg препаратов. Если бы минералы содержали только каолинитовые и монтмориллонитовые слои, то после насыщения препаратов глицерином и катионами Mg на дифрактограмме должен, как уже упоминалось выше, присутствовать рефлекс с  $d = 3,56 - 3,57 \text{ \AA}$ . В случае трехкомпонентной системы, как это следует из данных таблицы, значения  $d$  этого отражения для соответствующих состояний образцов смешаются в область больших углов  $Q$ . Кроме того, наличие в образцах  $10 \text{ \AA}$  слоев подтверждается тем, что на дифрактограмме насыщенных Mg препаратов содержится рефлекс со значениями  $d$ , равными  $7,52 - 7,55 \text{ \AA}$ , тогда как в случае двухкомпонентных смешанослойных структур значение  $d$  этого отражения должно быть равно  $7,15 - 7,25 \text{ \AA}$ . Например, соответствие экспериментальных дифрактограмм рассчитанным получено для трех состояний исследуемых образцов при  $S = 0$  и следующих соотношениях чередующихся слоев:  $W_k = 0,65$ ;  $W_m = 0,15$ ;  $W_c = 0,20$  (образец из района Текул);  $W_k = 0,7$ ;  $W_m = 0,1$ ;  $W_c = 0,2$  (образец из района Тепакан); рис. 7, 8.

То обстоятельство, что рассчитанные при одних и тех же вероятностных коэффициентах дифракционные кривые для разных состояний смешанослойных структур (насыщенных глицерином, катионами Mg и обезвоженных) хорошо согласуются с экспериментальными, свидетельствует о том, что природа и характер чередующихся компонентов в исследуемых образцах установлены правильно.

Таким образом, разработанная методика расчета дифракционных кривых позволяет надежно идентифицировать двух- и трехкомпонентные смешанослойные структуры и определять соотношение слоев разного типа.

#### Литература

- Дриц В.А., Сахаров Б.А. Дифракционные особенности смешанослойных минералов каолинит – монтмориллонит. – В сб. "Каолины". М., "Наука", 1974.
- Hendricks S.B., Teller E. X-ray interference in partially ordered layer lattices. – J. Chem. Phys., 1942, N 10.
- Kakinoki J., Komura Y. Intensity of X-ray by an one-dimensionally disordered crystal. – J. Phys. Soc. Japan, 1952, N 7.
- Mac-Ewan D.M.C. Fourier transform methods for studying X-ray scattering from lamellar systems. II. The calculation of X-ray diffraction effects for various types of interstratification. – Kolloid. – Z., 1958, Bd. 156.
- Mering J. L'interference des rayons X dans les systèmes à stratification désordonnée. – Acta Crystallogr., 1949, v. 3.
- Sakharov B.A., Drits V.A. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite: a comparison of observed and calculated diffraction patterns. – Clays and Clay Minerals, 1973, v. 21.
- Shimoyama A., Johns W.D., Sudo T. Montmorillonite-kaolin clay in acid clay deposits from Japan. – Proc. Internat. Clay Conf., Tokyo, 1969.
- Shultz L., Shepard A., Blackmon P., Starkey H. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan Peninsula, Mexico. – Clays and Clay Minerals, 1970, v. 19.
- Tettenhorst R., Reynolds R.C. Choice of origin and its effect on calculated X-ray spacings for thin montmorillonite crystals. – Amer. Mineralogist, 1971, v. 56.
- Wiewiora A. A mixed-layer kaolinite-smectite from Lower Silesia, Poland. – Clays and Clay Minerals, 1971, v. 19.
- Wiewiora A. A mixed-layer kaolinite-smectite from Lower Silesia, Poland. – Proc. Internat. Clay Conf., Madrid, 1972, v. 1.

## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СЪЕМКИ ЭЛЕКТРОНОГРАММ МОНОКРИСТАЛЛОВ В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ЭЛЕКТРОНОГРАФЕ

Для структурного изучения вещества очень важно получать дифракционные картины от монокристаллов в различных ориентировках к первичному лучу. В случае дифракции электронов картины монокристаллов с наибольшим эффектом и простотой получаются в электронном микроскопе методом микродифракции. Однако наличие короткофокусной объективной линзы ограничивает пространство около объекта; применение любых гониометрических устройств весьма проблематично и, кроме того, ухудшает основные характеристики микроскопа. Для электронографов характерно использование длиннофокусной оптики, что позволяет без ущерба для качества электронограмм разместить объект на некотором расстоянии от полюсного наконечника. В связи с этим в электронографах можно вращать образец вокруг параллельной и перпендикулярной осей прибора и получать электронограммы практически для любой ориентировки кристалла, если только не возникает других помех для дифракции. Отсутствие линз после образца позволяет избежать тех погрешностей, которые имеют место в электронном микроскопе за счет нестабильности токов линз и их аберраций.

В электронографе точечные картины обычно получаются от мозаичных монокристаллов, которые приготавливаются путем кристаллизации из растворов или конденсации в вакууме на кристаллических подложках, но эти методы возможны далеко не для всех веществ. Большинство выделяемых естественных монокристаллов недоступно для изучения методом дифракции электронов — они слишком велики. Часто для исследований используют более тонкие края отдельных кристалликов.

Иное положение возникает при ускоряющих напряжениях более 100 кВ, при которых размеры монокристаллов, доступных для дифракции электронов, увеличиваются. Это создает новые методические возможности: монокристалл большего размера легче выделить, а при изменении его ориентировки он с большей вероятностью будет оставаться в сечении падающего луча, что существенно при больших изменениях угла наклона образца. Преимущество в препарировании объектов для высоковольтной электронографии особенно ощутимо по отношению к объектам, имеющим слоистую структуру. С увеличением размера кристалла существенно возрастает острота узлов обратной решетки. Более крупные кристаллы менее подвержены деформациям, и узлы обратной решетки не так сильно "размазываются" в обратном пространстве. В этих условиях установка кристаллов для получения электронограмм, изображающих определенное сечение обратной решетки, может быть осуществлена с весьма высокой точностью, и съемку электронограмм можно проводить по заранее продуманной схеме.

Смысл рациональной съемки заключается в том, что, определив элементарную ячейку (например, по электронограммам от текстур), можно заранее подсчитать те углы, на которые надо наклонить кристалл, чтобы получить электронограммы, изображающие вполне определенные рациональные плоскости обратной решетки. В случае слоистых силикатов, в связи с тем, что для них соблюдается приблизительное соотношение  $c \cos \beta = -a/3$ , надежно устанавливается их ориентировка плоскости (001) перпендикулярно к электронному пучку. В обратной решетке это будет плоскость (103)\*. Соответствующая электронограмма содержит ряды рефлексов, параллельные оси  $b$ . Эту ось выгодно выбрать за ось наклона: в сериях электронограмм будут содержаться ряды рефлексов с постоянными индексами  $h$  и переменными индексами  $k$ . Этим обеспечивается накопление большого числа рефлексов, дающих значительную информацию, а их индцирование не представляет большого труда.

Пример такой съемки иллюстрируется на серии электронограмм монокристалла талька. Применение диафрагм с малым отверстием в качестве держате-

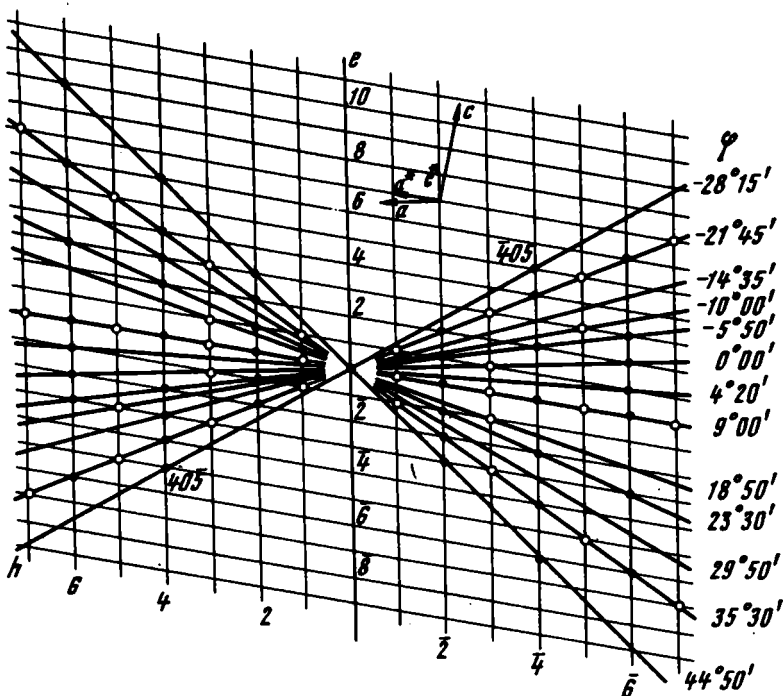


Схема плоскости  $a^*c^*$  талька и секущих ее плоскостей, проходящих через ось  $b$  и узлы  $[hol]$

ля объекта позволило отказаться от поддерживающей пленки-подложки. Монокристаллы пленки монтировались на диафрагмах с отверстием диаметром  $100 + 200$  мк под бинокулярным микроскопом. Препарат получается очень прочным и может подвергаться многократному исследованию. Съемка проводилась без линз, пучок перед образцом ограничивался диафрагмой диаметром 15 мк. Электронограммы были получены при заранее подсчитанных углах  $\phi$  наклона препарата вокруг оси  $b$  в интервале  $-30^\circ \leq \phi \leq 45^\circ$  согласно схеме и расчетам, составленным в соответствии с элементарной ячейкой талька:  $a = 5,15 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,27 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,50 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 91^\circ$ ;  $\beta = 99^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$ .

В эксперименте весьма существенно ориентироваться на последовательность картин, которые должны получаться по мере изменения угла наклона при сопоставлении с предварительно составленной схемой (см. рисунок) и заранее

Углы наклона  $\phi$  и индексы соответствующих сечений обратной решетки  $(UVW)^*$  в системе обратной решетки

$\phi$	$(UVW)^*$	$\phi$	$(UVW)^*$
$44^\circ 50'$	$(30\bar{2})^*$	$0^\circ 00'$	$(103)^*$
$35^\circ 30'$	$(10\bar{1})^*$	$-5^\circ 50'$	$(102)^*$
$29^\circ 50'$	$(30\bar{4})^*$	$-10^\circ 00'$	$(305)^*$
$23^\circ 30'$	$(10\bar{2})^*$	$-14^\circ 35'$	$(304)^*$
$18^\circ 50'$	$(10\bar{3})^*$	$-21^\circ 45'$	$(101)^*$
$9^\circ 00'$	$(001)^*$	$-28^\circ 15'$	$(504)^*$
$4^\circ 20'$	$(106)^*$		

рассчитанными углами. Таким образом можно установить реализующееся в действительности направление наклона, так как по геометрии картины угол наклона устанавливается только с точностью до знака. На таблицах I и II приведены примеры отдельных электронограмм серии. Можно также наклонять кристалл и вокруг других фиксированных направлений оси наклона. Хотя выбор расчетным путем рациональных сечений в этом случае более сложен, он может доставить дополнительную важную дифракционную информацию.

В итоге, таким образом, можно накопить необходимые для структурного анализа данные об интенсивностях, которые не всегда можно или даже невозможно получить другими методами.

В. И. МУРАВЬЕВ, Б. А. САХАРОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ Al-ЗАМЕЩЕННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

### Постановка вопроса

Межслоевой катионный комплекс весьма сильно влияет на свойства монтмориллонитов. Существующая обширная литература, касающаяся изменения свойств глинистых минералов, их структурных особенностей, взаимодействия с водой и т.п. в зависимости от обменного катиона, касается, как правило, катионов, подвижных в широких пределах величин pH. Элементы, способные к быстрому гидролизу, используются в экспериментах значительно реже, а свойства глин, насыщенных  $Fe^{3+}$  или  $Al^{3+}$ , освещены в литературе очень слабо. Достаточно сказать, что в известной сводке под редакцией Г. Брауна (Рентгеновские методы..., 1965), Fe- или Al-насыщенные монтмориллониты не рассматриваются. Это обстоятельство в значительной мере связано с тем, что проведение самого эксперимента с этими катионами крайне затруднено. Более того, на конечный продукт, полученный в результате реакций насыщения, в сильной мере влияют столь тонкие нюансы опыта, что воспроизведение результатов далеко не всегда оказывается удовлетворительным, и тот или иной эффект труднообъясним. Так, гидролиз Al и выпадение его из насыщенного раствора постоянно создают пленки на частицах глинистых минералов, блокируют поверхность и прерывают реакцию, делая всю пробу как бы "застывшей" в определенной точке, отвечающей мгновенному кинетическому состоянию вещества. Остановка реакции по тем же причинам, но в другой кинетической точке приводит к получению нового продукта реакции, отличающегося по свойствам. Некоторые авторы избрали способ искусственного насыщения монтмориллонитов алюминием в суспензии, в которую одновременно вводились растворимые соли Al и NaOH. Так, Па Хо Хсу (Pa Ho Hsu, 1968) использовал  $AlCl_3$ , а Дж. Киддер и Л.В. Рид (Kidder, Reed, 1972) —  $Al_2(SO_4)_3$ .

Видимо, это обстоятельство повлекло за собой образование фазы с частично лабильной структурой, способной к фиксации в межслоевых промежутках двухслойного комплекса глицерина, но не способной к сжатию при прокаливании. По данным Дж. Киддера и Л.В. Рида Al-замещенный монтмориллонит, насыщенный  $K^+$  и прогретый впоследствии до  $500^\circ C$ , обнаружил на дифрактограмме первый базальный рефлекс с  $d = 13,1 \text{ \AA}$ , хотя при насыщении глицерином этот же образец оказался способным к набуханию ( $\sim 19 \text{ \AA}$ ). Немаловажным обстоятельством является то, что образцы монтмориллонита, насыщенные  $Al^{3+}$ , теряли способность к катионному обмену. По-видимому, насыщенные (16 мг Al/г глины) образцы наряду с образованием хлоритоподобной структуры были одновременно как бы запечатаны пленками гидроаргиллита. К этому выводу можно прийти и из сравнительных данных, приводимых Дж. Киддером и Л.В. Ридом о свойствах одних и тех же образцов, насыщавшихся Al в различных режимах. При молярном соотношении OH/Al в насыщающем растворе, равном

2,7, удельная площадь поверхности образца оказалась ниже, чем при соотношении 1,5. Таким образом, при увеличении щелочности среды агрегация глинистых частиц усиливается (гидролиз алюминия).

Наш эксперимент преследовал цель найти такие условия насыщения монтмориллонита  $Al^{3+}$ , при которых бы не менялись обычные тестовые параметры образца (набухание с глицерином, сжатие при прокаливании). Одновременно с этим было небезынтересно и определение реакции образца на Li-обработку (Greene-Kelly, 1953). Как уже было показано ранее (Муравьев, 1971), образцы монтмориллонита, пигментированные гидроокислами железа, теряли способность к необменному захвату Li, и их дифракционные картины были аналогичны бейделлитовым. Присутствие Al в межслоевых промежутках могло в значительной мере затруднить идентификацию такой разновидности монтмориллонита. Это тем более вероятно, что имеются указания о старении гидрата алюминия, сорбированного монтмориллонитами, и постепенном снижении обменной способности таких образцов.

## Методика работ

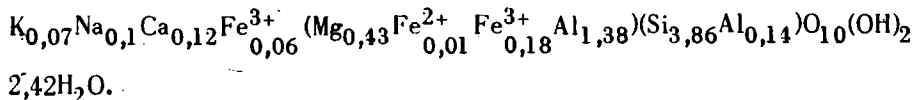
Наибольшую трудность при проведении эксперимента представляла операция насыщения монтмориллонита алюминием. Предыдущие работы показали, что даже те металлы, которые сохраняются в растворах в ионном состоянии, при весьма широких диапазонах pH "предпочитают" блоковое заселение межслоевых промежутков, концентрируясь в приторцевой зоне чешуек слоистых силикатов (Муравьев, Сахаров, 1971). Дальнейшее проникновение их во внутренние зоны чешуек оказывается резко заторможенным, и каждая частица (чешуйка) после реакции насыщения даже в 1N растворе  $Na_2CO_3$  или  $K_2CO_3$  имеет довольно сложное строение. Внешняя зона таких частиц оказывается пересыщенной, а внутренняя зона - недосыщенной соответствующим катионом. Некоторое увеличение степени равномерности заселения объема межслоевых промежутков в частицах монтмориллонита наблюдается при повышении температуры. Так, насыщение при 100°C значительно улучшило степень порядка и равномерность заселения межслоевого пространства. По-видимому, к аналогичному эффекту могло привести и значительное (несколько порядков) увеличение времени реакции насыщения при снижении концентрации раствора. Однако при работе с Al возник ряд трудностей, ограничивших свободу выбора методов. Увеличение pH > 3 приводит к гидролизу Al и выпадению гелевидного осадка. При высокой концентрации раствора  $AlCl_3$  до 0,5-1 N происходит блокирование поверхности частиц и полная или почти полная утрата свойств исходного монтмориллонита. Эффект блокирования частиц сорбированным Al при высоких концентрациях раствора  $AlCl_3$  отмечен И.Е. Брайдоном и Х. Кодама (Brydon, Kodama, 1966). Наряду с этим уже упомянутый эффект блокового заселения межслоевых промежутков осложняется при работе с растворами солей Al тем, что Al образует в межслоевой зоне монтмориллонита гиббситоподобную структуру и перестает быть обменным (Rich, Black, 1964). Экспериментально подобранные условия насыщения, при которых монтмориллонит сохранял присущие ему свойства, а частицы его не были заблокированы пленками гидрата Al, сводятся к следующему: 2N раствор  $AlCl_3$  с pH ~ 2 (незначительный избыток HCl) вводился в суспензию монтмориллонита с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация  $AlCl_3$  составляла ~ 0,1 N, а соотношение  $Al^{3+}$  и сухой фазы монтмориллонита соответствовало примерно 100 мг-экв на 1 г глины. Насыщение проводилось при комнатной температуре в течение суток. При этом в насыщающем растворе обеспечивалось примерно 100-кратное содержание  $Al^{3+}$ , необходимого для насыщения использованной навески монтмориллонита.

Насыщение  $K^+$  и  $Li^+$  проводилось в 1N растворах  $K_2CO_3$  и LiCl при 100°C. Время насыщения - 1 час. После насыщения каждым катионом суспензия центрифугировалась, центрифугат заливался водой, тщательно размешивался и сус-



пензия вновь центрифугировалась. Операция отмывки образца повторялась трижды. Насыщенные  $\text{Li}^+$  образцы дополнительно двукратно отмывались в спирте.

Исходный образец монтмориллонита представляет кальциевую разновидность огланлинского бентонита. Состав фракции  $< 0,001$  мм (в вес.%) приводится ниже:  $\text{SiO}_2$  - 56, в том числе  $\text{SiO}_2$  аморфн. - 5,47;  $\text{TiO}_2$  - 0,46;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 17,01;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 4,79;  $\text{FeO}$  - 0,15;  $\text{CaO}$  - 1,64;  $\text{MgO}$  - 3,74;  $\text{MnO}$  - 0,02;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,68;  $\text{K}_2\text{O}$  - 0,79;  $\text{H}_2\text{O}^+$  - 5,21;  $\text{H}_2\text{O}^2$  - 9,14. Структурная формула:



Фракция  $< 0,001$  мм была разделена на две порции. Первая порция эталонного монтмориллонита исследовалась стандартным методом; кроме того, из этой фракции готовились  $\text{K}^-$  и  $\text{Li}^-$ -замещенные формы. Вторая порция насыщалась  $\text{Al}^{3+}$ , и  $\text{Al}^-$ -замещенная форма монтмориллонита подвергалась тому же комплексу исследований, что и эталон. Третья фаза эксперимента заключалась в удалении  $\text{Al}$  из межслоевых промежутков монтмориллонита. Для этой цели мы воспользовались методикой, описанной Т. Тамура (Tamura, 1958), предусматривающей обработку образца 1N раствором  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ .

### Обсуждение результатов

Состав исходного монтмориллонита, его структурная формула и дифракционные картины показывают, что огланлинский бентонит, использованный нами в качестве эталона, обладает структурой собственно монтмориллонита. В тетраэдрах практически отсутствует замещение  $\text{Si}$  на  $\text{Al}$ , и почти весь заряд сосредоточен в октаэдрическом слое. Литиевый тест, по Р. Грин-Келли, показывает, что  $\text{Li}^-$ -насыщенная форма, прогретая до  $250^\circ\text{C}$ , теряет способность к набуханию в глицерине (таблица).

После насыщения исходного монтмориллонита  $\text{Al}^{3+}$  его обычные тестовые параметры (насыщение глицерином, прокалка при  $550^\circ\text{C}$ ) сохранялись, однако ионообменные свойства заметно менялись. Насыщение  $\text{Li}^+$  не приводило к необратимой сорбции этого катиона, образец продолжал разбухать в глицерине (до  $18\text{Å}$ ), а насыщение  $\text{K}^+$  показало, что не весь  $\text{Al}$  участвует в обменной реакции. Так, исходная фракция монтмориллонита после насыщения  $\text{K}^+$  обнаруживает  $d_{001} = 10,4\text{Å}$ , увеличивающийся до  $13,9\text{Å}$  после насыщения глицерином (однослойный комплекс).  $\text{Al}^-$  форма после аналогичной обработки в растворе углекислого калия показывает  $d_{001} = 11,9\text{Å}$  и увеличивается соответственно при насыщении глицерином до  $17,1\text{Å}$  (двухслойный комплекс). Таким образом,  $\text{Al}^-$  форма монтмориллонита не захватывает полного количества  $\text{K}^+$ , необходимого для образования слоноподобной структуры. Это может быть связано с необменным состоянием части  $\text{Al}$  в структуре  $\text{Al}^-$ -монтмориллонита. Присутствие необменного  $\text{Al}$  в структуре монтмориллонита предположили Ц.И. Рич и В.Р. Блек (Rich, Black, 1964). Па Хо Хсу (Pa-Ho-Hsu, 1968), изучавший ионообменные свойства  $\text{Al}^-$ -замещенного монтмориллонита, показал, что часть  $\text{Al}$  не удаляется из межслоевых пространств монтмориллонита даже при восьмикратной обработке раствором  $\text{NaCl}$ . Он предположил, что при насыщении  $\text{Al}^{3+}$  в первую очередь занимают необменные позиции. В межслоевых зонах этот  $\text{Al}$  не образует гиббитоподобной структуры, в то время как  $\text{Al}^{3+}$ , находящийся в обменном состоянии, присутствует в гидратной форме и имеет способность к "старению", т.е. со временем в одной и той же пробе, насыщенной  $\text{Al}^{3+}$ , уменьшается количество  $\text{Al}$ , способного к обменной реакции.

Параллельно проведенная серия экспериментов с эталонным бейделлитом, любезно переданным для исследований национальным музеем США (BJM,

Таблица

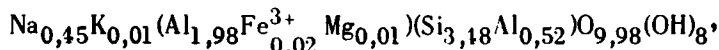
Базальные отражения (001) исследованных образцов

Образец	Без обра-ботки	Насыщен глицири-ном	Подогрет до 500°C	Насыщен катиона-ми K <sup>+</sup>	Насыщен катиона-ми K <sup>+</sup> и глице-рином	Насыщен катиона-ми Li <sup>+</sup>	Насыщен катиона-ми Li <sup>+</sup> , прогрет до 250°C	Насыщен ка-тионами до Li <sup>+</sup> , про-грет до 250°C и на-сыщен гли-церинном
---------	----------------	---------------------	-------------------	-----------------------------------	---	------------------------------------	---	---

Огланлинский бентонит

природный	14,0	17,6	9,7	10,4	13,9	12,4	9,8	9,9
насыщен Al <sup>3+</sup> обработан	13,3	17,6	9,8	11,9	17,1	12,5	9,8	18,1
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Бейделлит ВJM-4762	15,4					12,8	9,8	9,94
природный	14,7	17,6	9,8	10,6	15,2	12,35	9,8	17,7
обработан Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	12,2	17,4		11,6	13,2	12,1	9,8	17,6

№ R-4762), описанным А.Х. Вайром и Р. Грин-Келли (Weir, Greene-Kelly, 1962) и имеющим структурную формулу:



показала, что природный образец не обладает обычной для монтмориллонитов способностью к набуханию и "самодиспергации". Приготовленные стандартным способом суспензии (суточное замачивание в воде с последующим размешиванием суспензии) не позволили получить фракции <1 мк и даже заметное количество фракции <2 мк. Более того, суспензия, приготовленная таким способом и обработанная в 1N растворе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, не дала ожидаемого эффекта фиксации K в межслоевых промежутках. Дифрактометрия этой пробы показала первый базальный рефлекс с  $d = 13,4 \text{ \AA}$ , а с глицерином -  $17,6 \text{ \AA}$ . Лишь после механического истирания пасты бейделлита оказалось возможным получить заметные количества (около 50%) фракции <5 мк. Эта фракция была использована для проведения серии экспериментов, аналогичных экспериментам с монтмориллонитом. Лишь в этой фракции бейделлит оказался способным сорбировать K<sup>+</sup> в количествах, необходимых для сжатия структуры по оси  $c$  до  $10,6 \text{ \AA}$ , с глицерином. Этот же образец показал  $d_{001} = 13,2 \text{ \AA}$ . Здесь же следует обратить внимание на состояние суспензии в процессе опытов. Насыщение катионами K<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup> не переводило суспензию в коллоидно-дисперсное состояние, и лишь обработка ее цитратом натрия позволила получить гель. Такое поведение образца позволяет сделать предположение о природной агрегации частиц бейделлита и о наличии свободных гидроксидов Al в породе, предупреждающих не только диспергацию минерала в воде, но и частично затрудняющих межслоевую сорбцию катионов. Однако обработка бейделлита ВJM № R-4762 цитратом натрия в значительной мере улучшила его дисперсность. Более того, у образца появилась типичная для монтмориллонитовых минералов способность к "самодиспергации" в воде с образованием стойких суспензий и длительно сохраняющегося гелевидного осадка. При этом литиевая обработка по-прежнему не привела к обратному сжатию структуры и Li-форма бейделлита с глицерином показала базальный рефлекс  $17,7 \text{ \AA}$  (см. таблицу).

Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что применение литиевого теста ограничивается в значительной мере природным состоянием монтмориллонита. Элементы, способные к быстрому гидролизу и "неохотно"

вступающие в обменные реакции, столь сильно влияют на свойства монтмориллонита, что присутствие их в межслоевых промежутках может делать Li-тест некорректным. Предварительная очистка проб от железа и алюминия крайне трудоемка. Описанные в настоящей работе эксперименты с Al-замещенным монтмориллонитом, а также выводы, сделанные ранее (Муравьев, 1971) о влиянии железа и аморфного кремнезема на Li-тест, по-видимому, не исчерпывают всех тех затруднений, которые могут встретиться при исследовании и идентификации монтмориллонитовых минералов. Вместе с тем возможен прямой флуоресцентный рентгеноспектральный метод определения координации алюминия по положению  $K\alpha$ -линии (Лапутина, 1969). При использовании этого метода, по-видимому, рационально проводить сравнение спектров исследуемого образца и какого-либо эталона монтмориллонита.

#### Литература

- Лапутина И.П. Исследование химического сдвига  $K\alpha$ -линий алюминия в минералах. — Материалы симпозиума "Рентгеновские спектры и электронная структура вещества" (роптапринт). Киев, 1969.
- Муравьев В.И. Об идентификации монтмориллонитовых минералов. — Литол. и полезн. ископ., 1971, № 5.
- Муравьев В.И., Сахаров Б.А. Экспериментальное моделирование эпигенетической гидрослюдизации монтмориллонита. — Труды ГИН АН СССР, 1971, вып. 221.
- Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М., "Мир", 1965.
- Brydon I.E., Kodama H. The nature of aluminum hydroxide-montmorillonite complexes. — Clays and Clay Minerals, 1966.
- Greene-Kelly R. Identification of montmorillonoides. — J. Soil. Sci., v. 4, 1953.
- Pa Ho Hs u. Heterogeneity of montmorillonite surface and effect on the nature of hydroxy-aluminum interlayers. — Clays and Clay Minerals, 1972, v. 20.
- Kidder G., Reed L.W. Swelling characteristics of hydroxy-aluminium interlayered clays. — Clays and Clay Minerals, 1972, v.16, N 4.
- Rich C.I., Black W.R. Potassium exchange as affected by cation size, pH and mineral-structure. Soil Sci., 1964, v.97, N 6.
- Tamura Tsuneo. Identification of clay minerals from acid soils. — J. Soil Sci., 1958, v. 9, N 1.
- Weir A.H., Greene-Kelly R. Beidellite. — Amer. Mineralogist, 1962, v. 47, N 1-2.

Г. А. КРИНАРИ

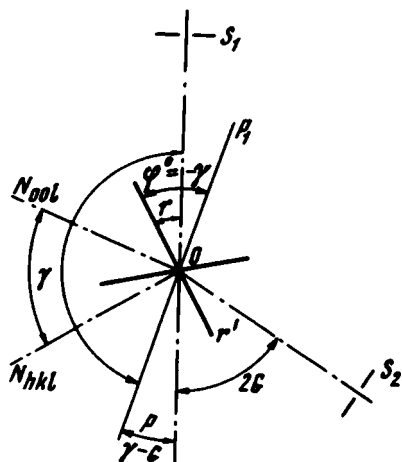
### О ВОЗМОЖНОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ НЕБАЗАЛЬНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ОТРАЖЕНИЙ В ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ

Приготовление препарата из ориентированных частиц, допускающего проведение съемки на прохождение, может осуществляться несколькими способами, выбор которых целиком определяется спецификой объекта исследования. Ц.И.Рич (Rich, 1957) предложила методику получения таких препаратов путем осаждения частиц из суспензии на тонкую алюминиевую фольгу, натянутую на жесткой рамке. Опыт показал, что, за исключением чистых каолиновых глин, пленки ориентированных кристаллитов, полученные из фракции < 2 мкм имеющие оптимальную толщину 0,1–0,2 мм, обладают достаточной механической прочностью и не требуют применения специальных подложек. Для их отделения от поверхности можно рекомендовать следующий простой прием: обычный дифрактометрический препарат насыщается этиленгликолем, укладывается в сложенный углом лист фильтровальной бумаги, обильно смачивается спиртом и зажимается между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинами. Через

несколько минут вся система закладывается в муфельную печь с температурой 250–300° на время, необходимое для полного выпаривания спирта (10–30 сек.).

После такой процедуры, иногда повторенной несколько раз, пленка ориентированных частиц, как правило, легко отделяется от подложки и может быть укреплена на держателе образцов рентгеновского дифрактометра при помощи капли вазелинового масла. Степень насыщенности препарата этиленгликолем при этом практически не изменяется. При необходимости этиленгликоль удаляется промыванием в спирте или заменяется другой органической жидкостью (глицерином, диметилсульфоксидом, диметилформамидом и т.д.).

Рис. 1. Геометрические условия регистрации рентгеновского луча, дифрагирующего на системе ориентированных частиц при съемке "на прохождение"



Необходимо подчеркнуть, что практическая реализация рассматриваемых ниже методических приемов возможна только в том случае, если получить препараты, представляющие собой систему хорошо ориентированных кристаллитов.

Специфика дифракции рентгеновских лучей на совокупности глинистых частиц, имеющих преимущественную ориентировку, рассматривалась рядом авторов (Parrish, 1960; Райтбурд, 1962; Мак-Юан, 1965). Однако задача выделения тех или иных рефлексов типа  $hkl$  на фоне других отражений при этом не ставилась. Принцип ее решения иллюстрирует рис. 1.

Пусть точка  $O$  – ось вращения держателя образцов рентгеновского гониометра,  $S_1$  – выходная щель коллиматора,  $S_2$  – входная щель счетчика квантов. В случае "идеально ориентированного" препарата плоскости  $OO1$  всех его кристаллитов совпадают с плоскостью  $p-P_1$ , а нормали к ним –  $c$  направлением  $ON_{001}$ . Поскольку любой азимутальный поворот каждого кристаллита является равновероятным, совокупность некоторых небазальных плоскостей  $r'r'$  образует коническую поверхность. Если счетчик рентгеновских квантов установлен неподвижно под углом  $2G_{hkl}$  к рентгеновскому лучу, а препарат вращается вокруг вертикальной оси, то при некоторых углах поворота  $\phi_{hkl}$  поверхность  $r'r'$  окажется в отражающем положении. Значение угла  $\phi_{hkl}$  определяется простым соотношением:

$$\phi_{hkl} = k_{nn} + \gamma_{hkl} + G_{hkl},$$

где  $\gamma_{hkl}$  – угол между нормальными к плоскостям  $hkl$  и  $ool$ ;  $G_{hkl}$  – брегговский угол, при котором возникает тот или иной порядок отражения от плоских сеток  $hkl$ ;  $n$  – число натурального ряда. Угол  $\phi$  отсчитывается против часовой стрелки от "нулевого" положения держателя образцов, при котором поверхность препарата параллельна падающему рентгеновскому лучу. Таким образом, значение угла  $\phi$  соответствует величине, определяемой по лимбу шкалы углов держателя образцов рентгеновского дифрактометра.

Поскольку в данном случае кристаллы обладают только одной степенью свободы (азимутальный поворот), количество плоских сеток, участвующих в дифракции, значительно больше, чем при обычной "порошковой" съемке. Прав-

да, при такой геометрии поверхность препарата не может фокусировать отражений рентгеновского луча на входную щель счетчика квантов, однако связанная с этим потеря интенсивности значительно меньше того выигрыша, который достигается за счет участия в дифракции большего числа кристаллитов.

Если заблокировать держатель образцов и счетчик рентгеновских квантов таким образом, чтобы нулевому положению последнего соответствовал угол

$$\phi^{\circ} = k_{nn} - \gamma_{hkl}$$

то дифрактограмма, зарегистрированная в координатах интенсивность – угол  $G$ , должна содержать только отражения семейства плоских сеток  $hkl$ . Рентгеновский луч, дифрагирующий на любой другой системе плоских сеток  $h'k'l'$  (при  $\gamma_{hkl} \neq \gamma_{h'k'l'}$  не попадает на щель  $S_2$ , так как с выходом плоскости  $h'k'l'$  в отражающее положение счетчик квантов будет занимать положение, отличное от  $2G_{h'k'l'}$ .

Степень ориентированности кристаллитов, возникающая при медленном осаждении частиц из суспензии на ровную горизонтальную поверхность, на практике оказывается, как правило, достаточной для того, чтобы, меняя угол  $\phi^{\circ}$ , получать резкое увеличение интенсивности одних рефлексов и исчезновение дру-

гих. На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм, полученные с одного и того же препарата в одной области брегговских углов при различных значениях  $\phi^{\circ}$ . Препарат был приготовлен из фракции 0,001 мкм гидрослюды политипной модификации 1М Асканского месторождения (обр. М.А. Ратеева, ГИН АН СССР, № 200).

Рисунок 2, а – обычная съемка "на отражение", угол  $\phi^{\circ} = 0$ ; на дифрактограмме видны только базальные отражения от межплоскостного расстояния 9,98 Å. Дифрактограмма (рис. 2, б; угол  $\phi^{\circ} = 90^{\circ}$ ) содержит только отражение типа  $hko$ . На дифрактограмме 2, в (угол  $\phi^{\circ} = 130^{\circ}$ ) отчетливо видны отражения типа  $hkl$ , соответствующие однослойному политипу 1М. Их интенсивность, по сравнению со съемкой неориентированного порошка в специальном бюксе, возросла примерно в пять раз. Рис. 2, г –

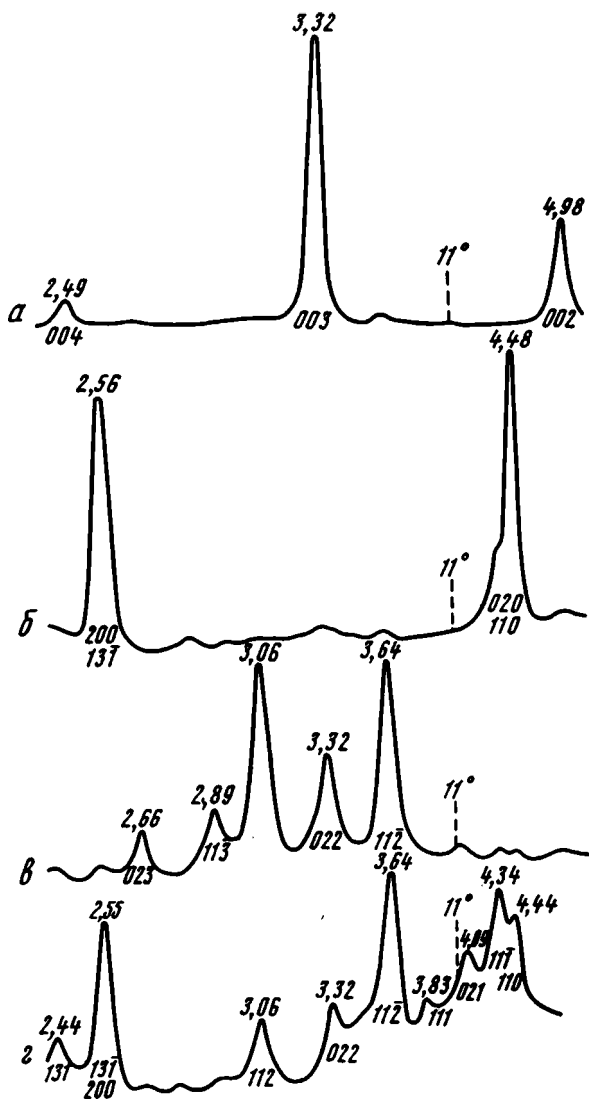


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные с одного препарата при различных углах  $\phi^{\circ}$   
Объяснение в тексте

угол  $\phi^{\circ} = 115^{\circ}$ ; наблюдается довольно резкое изменение общего вида дифракционной картины по сравнению с предыдущими случаями.

Величина углов  $\phi_{hkl}^{\circ}$ , при которой обеспечивается максимальная интенсивность того или иного дифракционного максимума  $hkl$ , может быть определена экспериментально либо вычислена по значению  $\gamma_{hkl}$  которое для моноклинных минералов связано с кристаллографическими константами следующим соотношением:

$$\cos \gamma = \frac{abl - cbhc \cos \beta}{\sqrt{a^2 b^2 l^2 + c^2 b^2 h^2 + a^2 c^2 k^2 \sin^2 \beta - 2ab^2 chlc \cos \beta}}$$

где  $h, k, l$  – миллеровские индексы отражающей плоскости;  $a, b, c$  – параметры элементарной ячейки;  $\beta$  – угол моноклинности.

В таблице даются в качестве примера  $d_{hkl}$  и  $\gamma_{hkl}$  для наиболее информативных небазальных отражений слюды 1М. Аналогичные данные могут быть получены и для других структур слоистых силикатов. С их помощью для каждой конкретной изучаемой системы, фазовый состав которой в первом приближении известен, можно провести типизацию отдельных компонентов и определить кристаллографические константы. Помимо общего увеличения интенсивности небазальных рефлексов, предложенный способ позволяет отдельно регистрировать отражения с близкими значениями  $d_{hkl}$ , если соответствующие им величины  $\gamma_{hkl}$  существенно различны. Кроме того, на качество получаемых в этом случае дифрактограмм значительно меньше влияет присутствие в образце посторонних примесей: прежде всего кварца и полевых шпатов, поскольку дифракционные максимумы от их кристаллитов, сохраняющих беспорядочную ориентировку, не усиливаются.

Исходя из приведенных выше геометрических соображений, можно предложить еще один методический прием, полезный при исследовании структурных особенностей тонкодисперсных силикатов. Счетчик рентгеновских квантов устанавливается неподвижно под углом  $2G_{hkl}$ , соответствующим углу отблеска от семейства плоских сеток  $hkl$ , присутствие которых в исследуемом объекте обнаружено или предполагается. "Прозрачный" для рентгеновских лучей препарат приводится во вращение вокруг вертикальной оси гониометра и регистрируется дифрактограмма, имеющая координаты: интенсивность – угол  $\phi$ . Если образец содержит фазу с межплоскостными расстояниями  $d_{hkl}$ , которая обладает способностью текстурироваться, то на дифрактограмме зафиксируются дифракционные максимумы при некоторых  $\phi = \phi_{hkl}$ . По положению этих максимумов может быть определено значение  $\gamma_{hkl}$ :

$$\gamma_{hkl} = \pi + G_{hkl} - \phi_{hkl} \quad \text{при } \phi_{hkl} > \frac{\pi}{2}$$

или

$$\gamma_{hkl} = \phi_{hkl} - G_{hkl} \quad \text{при } \phi_{hkl} < \frac{\pi}{2}$$

За величину  $\gamma_{hkl}$  принимается среднее из четырех пар независимых замеров. Дифрактограммы каждой пары различаются направлением вращения держателя образцов. Две пары кривых регистрируются при установке счетчика квантов на угол  $+2G_{hkl}$  (поворот против часовой стрелки); одна – в интервале  $0 < \phi < \frac{\pi}{2}$ , другая –  $\frac{\pi}{2} < \phi < \pi$ . Затем четыре аналогичные дифрактограммы записываются при установке счетчика квантов на угол  $-2G_{hkl}$  (поворот по часовой стрелке). В последнем случае величина  $\gamma_{hkl}$  вычисляется по формулам:

$$\gamma_{hkl} = \pi - G_{hkl} - \phi_{hkl} \quad \text{при } \phi_{hkl} > \frac{\pi}{2}$$

или

$$\gamma_{hkl} = \phi_{hkl} + G_{hkl} \quad \text{при } \phi_{hkl} < \frac{\pi}{2}$$

Для увеличения точности те же операции могут быть повторены после поворот держателя образцов на  $180^{\circ}$  по отношению к его первоначальному

Таблица

Значения  $d$  и  $\gamma_{hkl}$  для отражений общего типа мусковита 1M

Параметры ячейки	$hkl$	$d$	$\gamma_{hkl}$	$\phi_{hkl}^\circ$
$c_0 = 10,295$	020	4,498	$90^\circ$	$90^\circ$
$b_0 = 8,995$	110	2,438	$79^\circ 57'$	$100^\circ 05'$
$a_0 = 5,208$	$11\bar{1}$	4,352	$74^\circ 55'$	$105^\circ 05'$
$\beta = 101^\circ 35'$	021	4,108	$66^\circ 11'$	$113^\circ 50'$
	111	3,823	$52^\circ 01'$	$122^\circ 00'$
	$11\bar{2}$	3,664	$54^\circ 37'$	$125^\circ 25'$
	022	3,356	$48^\circ 32'$	$131^\circ 30'$
	112	3,076	$43^\circ 02'$	$137^\circ 00'$
	$11\bar{3}$	2,938	$40^\circ 41'$	$139^\circ 20'$
	023	2,693	$37^\circ 03'$	$142^\circ 55'$
	$13\bar{1}$	2,568	$81^\circ 15'$	$98^\circ 45'$
	$20\bar{2}$	2,486	$72^\circ 42'$	$107^\circ 20'$
	131	2,445	$70^\circ 24'$	$109^\circ 35'$
	201	2,363	$65^\circ 10'$	$114^\circ 50'$
	$13\bar{2}$	2,402	$67^\circ 46'$	$112^\circ 15'$
	202	2,112	$54^\circ 12'$	$125^\circ 50'$
	$13\bar{3}$	2,158	$56^\circ 26'$	$123^\circ 35'$
	$20\bar{4}$	2,006	$80^\circ 22'$	$99^\circ 40'$
	133	1,955	$49^\circ 06'$	$130^\circ 55'$
	060	1,500	$90^\circ$	$90^\circ$
	$33\bar{1}$	1,502	$80^\circ 20'$	$91^\circ 40'$

положению, позволяет исключить все систематические ошибки при вычислении  $\gamma_{hkl}$ . Помимо этого, исследуется форма полученных таким образом дифракционных кривых, т.е. в простейшем случае определяются их полуширина (ширина пика на уровне его минимальной амплитуды) и степень асимметричности (отношение отрезков, на которые делит прямую, соединяющую точки, равноудаленные от положения максимума, перпендикуляр, опущенный из максимума на линию фона).

Указанный прием позволяет решать ряд весьма важных в практическом отношении задач. Во-первых, с его помощью можно проверить правильность индентирования тех или иных рефлексов, поскольку каждому отражению  $hkl$  должен соответствовать свой угол  $\gamma_{hkl}$ . Во-вторых, он дает возможность установить, имеем ли мы дело с дифракцией на одной системе плоских сеток или исследуемый рефлекс создается отражениями от различных плоскостей, имеющих различные  $\gamma_{hkl}$ . В-третьих, открывается принципиальная возможность исследования степени ориентированности кристаллитов различных фаз, а также принадлежности различных рефлексов к одной или нескольким системам кристаллитов. В-четвертых, регистрация дифракционных картин от вращающегося ориентированного препарата неподвижным счетчиком квантов позволяет уста-

навливать присутствие в объекте некоторых отражающих плоскостей  $hkl$  даже в том случае, если создаваемые ими рефлексы по тем или иным причинам не могут быть зафиксированы обычным способом. При такой геометрии практически не мешают отражения примесей, не обладающих слоистой структурой, так как их присутствие приводит лишь к изменению положения "нулевой линии". Проиллюстрируем возможности прилагаемых методических приемов тремя примерами.

1. Для рентгенографического определения величины параметра  $b_0$  слоистых силикатов обычно используется интенсивный рефлекс  $060, 3\bar{3}1$ . При исследовании

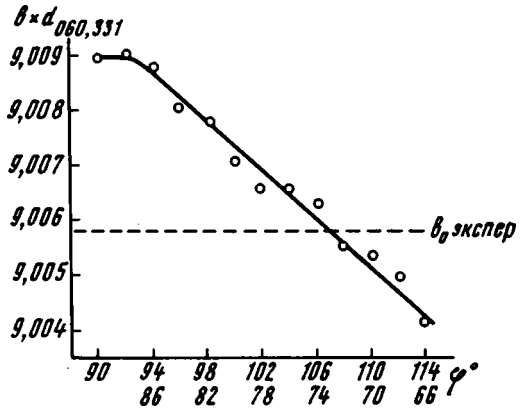


Рис. 3. Смещение центра тяжести рефлекса  $060, 3\bar{3}1$  при изменении угла  $\phi^\circ$

этого рефлекса вышеуказанным способом часто обнаруживается, что на его амплитуду заметно влияют другие отражения, имеющие очень близкие, но не совсем тождественные значения  $d$ . К сожалению, разрешить эти отражения, изменяя угол  $\phi^\circ$ , практически не удастся, так как все они характеризуются величинами, мало отличающимися от  $90^\circ$ . Тем не менее для прицельного определения  $b_0$  корректнее использовать съемку ориентированных препаратов, повернутых к прямому рентгеновскому лучу под углом  $\phi^\circ = 90^\circ$ , поскольку в этом случае влияние посторонних отражений на регистрируемый дифракционный максимум  $060$  будет наименьшим. На рис. 3 приведены результаты эксперимента, подтверждающего вывод. Пунктиром на графике отмечено значение  $b_0$ , полученное по рентгенограмме неориентированного порошка. Полученные данные интерпретируются как смещение центра тяжести дифракционного максимума  $060$  за счет отражения  $3\bar{3}1$   $0$ , влияние которого возрастает с отклонением угла  $\phi^\circ$  от  $90^\circ$ . Аналогичное явление происходит и при съемке неориентированного порошка, поскольку в этом случае любое положение кристаллитов (т.е. любые значения  $\phi^\circ$ ) являются равновероятными.

Величина и знак ошибки целиком задаются структурными особенностями исследуемого минерала.

Кроме того, при съемке "на прохождение" появляется возможность исключить ошибку за счет смещения плоскости образца с оси рентгеновского гониометра.

2. При исследовании тонкодисперсных слоистых силикатов часто встречаются объекты, содержащие две очень близкие по структуре кристаллические фазы, например политипные модификации слюды. Для правильного и однозначного определения фазового состава таких систем простые порошковые дифрактограммы обычно оказываются недостаточно информативными.

Например, при исследовании ориентированного препарата из обр. А-2 (агальматолит, месторождение Акташ, колл. В.В. Власова, ВНИИГеолнеруд) удалось установить присутствие в нем смеси 2М и 1М политипов слюдястых минералов.

3. Как известно, минералы из группы монтмориллонита обладают обычно турбоэстратической структурой. Появление некоторой упорядоченности в наложении



слоев, наблюдавшееся у бейделлита из рудника Блек Джек, приводит к возникновению рефлексов  $hkl$ . Можно предположить, что тенденция к образованию трехмерной периодичности может проявляться в той или иной степени у различных смектитов, определяясь их конкретными кристаллохимическими особенностями. Это явление наблюдалось электронографически у обезвоженных монтмориллонитов (Звягин, 1952). При исследовании объектов, насыщенных органическими жидкостями, когда электронография не может быть использована, установление степени трехмерной упорядоченности смектитов обычными методами рентгеновской дифрактометрии трудно осуществимо, поскольку слабые от-

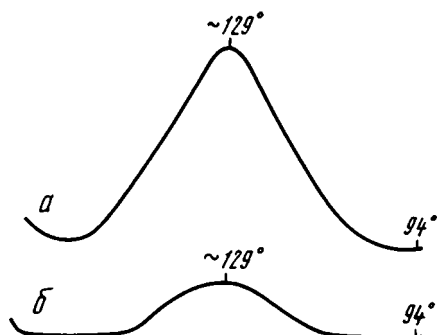


Рис. 4. Дифрактограммы отражений 022 различных монтмориллонитов, зарегистрированных в координатах: интенсивность - угол  $\phi^\circ$

Объяснение в тексте

ражения от плоских сеток  $hkl$  целиком перекрываются интенсивными асимметричными максимумами полос двумерной дифракции. Применение вышеописанной методики позволяет сравнительно легко обнаружить трехмерную периодичность в насыщенных органическими жидкостями смектитах. Для этого счетчик рентгеновских квантов устанавливается неподвижно на углах  $2G_{hkl}$ , где должны регистрироваться отражения типа  $hkl$  (удобнее всего использовать рефлексы 022 и 202). С вращающегося ориентированного препарата снимается дифрактограмма, имеющая координаты: интенсивность - угол  $\phi$ . Появление на такой дифрактограмме максимумов, положение которых примерно соответствует углам  $\gamma_{022} = 62^\circ$  или  $\gamma_{202} = 73^\circ$ , однозначно указывает на присутствие в объекте плоских сеток 011 и 101, а полуширина этих максимумов может служить мерой степени трехмерной упорядоченности исследуемых минералов (при постоянной ориентированности кристаллов). На рис. 4 приведены дифракционные картины двух разных образцов смектитов для отражения 022, зарегистрированные при постоянных режимах:  $2G = 22' 20''$ . На рисунке видно, что эти минералы резко отличаются друг от друга по степени трехмерной упорядоченности, хотя вид базальных рефлексов и профили полос двумерной дифракции у них довольно близки.

#### Литература

- Звягин Б.Б. Электронографическое исследование минералов монтмориллонитовой группы. - Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 1.
- Мак-Юан Д.М.К. Монтмориллонитовые минералы. - В кн.: Рентгеновские методы изучения структуры глинистых минералов. М., "Мир", 1965.
- Райтбурд Ц.М. Методика изучения ориентированных агрегатов глинистых минералов при рентгеноструктурном анализе. - В сб. "Рентгенография минерального сырья". М., 1962, № 2.
- Parrish W. Clay mineral diffractometry. - Clays. Clay Minerals, London, Pergamon Press, 1960.
- Rich C.I. Determination of 060 reflections of clay minerals. - Amer. Mineralogist, 1957, N.42.

**В. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ, Н. В. КОТОВ**

**НОВОЕ В ОБЛАСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ  
ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ**

Экспериментальное исследование преобразований глинистых минералов при повышенных  $P$ - $T$ -параметрах в различных по химизму гидротермальных средах позволило в последнее время получить новый фактический материал, характеризующий структурно-кристаллические особенности этих процессов. Если раньше (Frank-Kamenetzkiy а.о., 1968; Франк-Каменецкий и др., 1969; и др.) основное внимание уделялось роли катионных добавок (K, Na, Ca, Mg) при одном и том же хлоридном анионном составе, то теперь мы считаем целесообразным основное внимание направить на сопоставление главных черт преобразований двухэтажной структуры каолинита в K, Na, Ca, Mg-хлоридных, сульфатных и карбонатных средах. Опыты производились с просьяновским каолинитом в реакторах с холодным затвором при  $P_{H_2O} = 1-2$  кбар и  $T = 150-650^\circ C$  по стандартной методике (Котов, Копейкин, 1972). Каолинит смешивался с растворимыми солями, в отношении 2:1, так что концентрация растворов в рабочем объеме реактора составляла около 0,5 М. Слабо растворимые кальцит, магнезит и гипс примешивались к каолиниту в весовых отношениях от 1:4 до 4:1. Иногда в тех же условиях опыты проводились с Al-Si-гелями. Общая картина закономерностей процессов структурно-кристаллохимических изменений каолинита в зависимости от типа солевой добавки,  $T^\circ C$  и pH среды схематически показана на рис. 1.

**Последовательность структурно-кристаллохимических преобразований**

Не останавливаясь на подробностях описания фактического материала по отдельным синтезам, который в основном опубликован, отметим, что важным результатом рентгеновских, электронно-микроскопических и электронно-микродифракционных<sup>1</sup> наблюдений над характером изменений каолинита и других слоистых силикатов – продуктов его разрушения в гидротермальных условиях, – является обнаружение стадийности этих преобразований. Именно в связи с проявлением такой стадийности отмечается разнообразие фаз в изученных системах от исходных продуктов к промежуточным и далее конечным синтетическим образованиям. С увеличением экспозиций опытов (от 3 час до 3-10 суток) в сравнительно небольшом температурном интервале ( $150-500^\circ C$ ) при постоянном давлении выявляется несколько этапов таких процессов: I – начальных изменений; II – синтез промежуточных смешаннослойных фаз в их упорядоченных и частично упорядоченных вариантах; III – формирование конечных продуктов, которые или удается реально получить в экспериментах, или обнаружить в аналогичных серийных природных процессах (Коссовская, 1966 и др.; Логвиненко, 1968; Карлова, 1972; Милло, 1968; и др.).

Независимо от типа катионных добавок в разбавленных гидротермальных средах двухэтажная структура каолинита ( $cAl^{IV}$ ) на первом этапе преобразуется

<sup>1</sup>Исследования производились на JEM-6A совместно с В.А. Шитовым (ВСЕГЕИ).

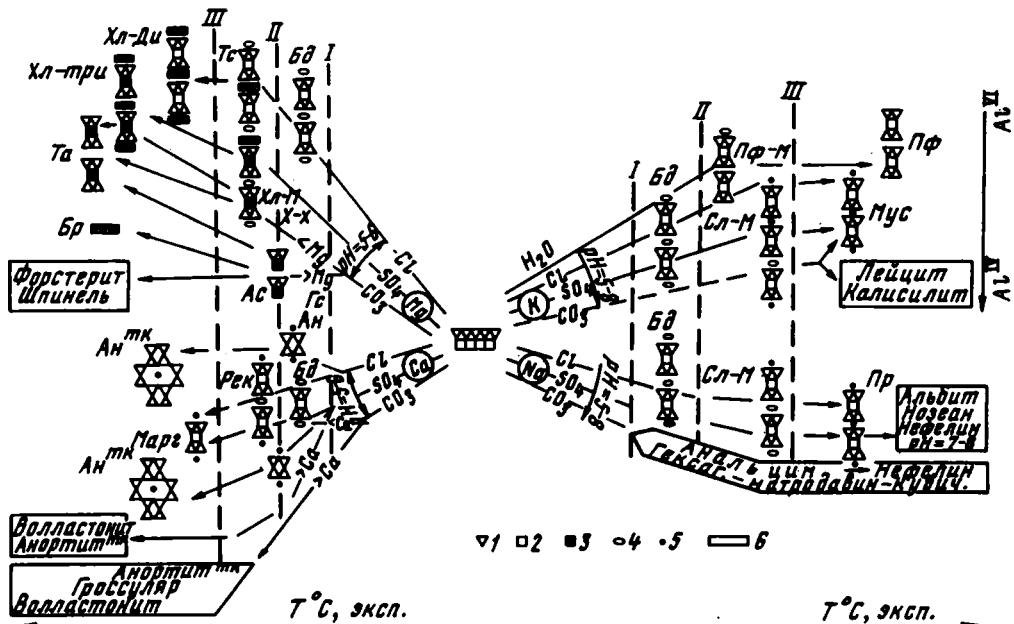


Рис. 1. Схема структурных и фазовых преобразований каолинита в гидротермальных K, Na, Ca, Mg-хлоридных, сульфатных и карбонатных средах ( $P_{H_2O} = 1$  кбар,  $T = 200-500^\circ C$ , экспозиция 3 - 24 час.)

Обозначение фаз: Кл - каолинит, Бд - бейделлит, Пф - пирофиллит, Пф-М - упорядоченный смешанослойный пирофиллит-монтмориллонит, Мус - мусковит, Сл-М - частично упорядоченная смешанослойная фаза слюда - монтмориллонит, Пр - парagonит, Тс - тосудит, Хл-ди- и Хл-три - ди- и триоктаэдрические хлориты соответственно, Та - тальк, Бр - брусит, Хл-М и Х-Х частично упорядоченные смешанослойные хлорит-монтмориллонит и хлорит-набухающий хлорит, Ан<sup>Г</sup> - гексагональный аналог аноритита, Ан<sup>ТК</sup> - триклинный каркасный аноритит, Рек - ректорит, Марг - маргарит. Фрагменты структур: 1 - тетраэдры, 2 и 3 - ди- и триоктаэдры, 4 - обменные катионы и молекулы воды, 5 - межпакетные катионы, 6 - фазы нетрансформационного происхождения или образующиеся с наследованием весьма мелких структурных фрагментов (отдельных тетраэдров и пр.)

в трехэтажную структуру бейделлитоподобной фазы ( $сAl^{IV} + Al^{VI}$ ). Последняя оказывается неустойчивой (II этап) и в присутствии KCl и NaCl сменяется структурами частично упорядоченных K, Na-слоуда - монтмориллонитовых смешанослойных фаз; с добавками хлоридов Ca и Mg формируются 1:1 упорядоченные смешанослойные фазы - ректорит (с Ca) и тосудит (с Mg). Конечными фазами (III этап) в этих серийных преобразованиях являются соответственно K, Na, Ca-слоуды и Al-хлорит с бруситовыми межпакетными постройками.

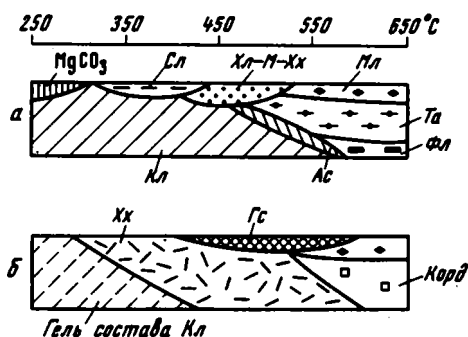
Иногда, в зависимости от разных факторов, количество этапов последовательного преобразования структур сокращается. Этому может способствовать сходство мотивов исходной и новообразуемой структур и относительно высокая энергетическая устойчивость последней, что обеспечивает возможность ее существования в широком температурном интервале<sup>1</sup>. Примером может служить образование по каолиниту уже при  $T \leq 250^\circ C$  и  $P_{H_2O} = 1$  кбар (за 24 час.)

<sup>1</sup> Естественно, своеобразие такой обстановки может реализоваться лишь в рамках определенных стехиометрических соотношений компонентов в системах.

в опытах с добавками  $MgCO_3$  пластинчатых  $7\text{\AA}$  - (Mg, Al) - серпентиновых минералов с сохранением двухэтажного мотива слоистой структуры. Лишь при  $T \sim 450-500^\circ\text{C}$  при прочих одинаковых условиях такие триоктаэдрические аналоги каолинита преобразуются в трехэтажные постройки талька с удалением излишков  $MgO$  или  $MgO + SiO_2$  дающих соответственно начало формирования брусита или форстерита и шпинели (см. рис. 1). Другим примером может служить синтез с  $MgSC_4$  или  $MgCO_3$  ( $<Mg$  в системе, см. рис. 1) по каолиниту промежуточной частично упорядоченной триоктаэдрической смешанослойной

Рис. 2. Сопоставление данных о синтезах фаз по каолиниту и по Al-Si-гелю состава: каолинит +  $MgCO_3$  в гидротермальных условиях ( $P_{H_2O} = 1$  кбар, экспозиция 24 час., силикатный материал:  $MgCO_3 = 4:1$ )

Синтезы: а - по каолиниту, б - по Al-Si-гелю состава каолинита. Фазы: Мл - муллит, Сл - слюда, Фл - флогопит, Корд - кордиерит; остальные условные обозначения см. рис. 1



фазы типа хлорит-монтмориллонит или хлорит-набухающий хлорит. В этих образованиях как бы совмещаются структурные черты бейделлитоподобной фазы I этапа и смешанослойных построек II этапа вследствие протекания ряда процессов: значительных Si-Al-тетраэдрических замещений (в условиях несколько повышенной щелочности) до уровня Si/Al-соотношений, отмечаемых у хлоритов, сопутствующей замены Al на Mg в октаэдрических позициях преобразуемой структуры и формирования межпакетных бруситовых построек при достаточном содержании Mg в системе. В качестве третьего примера можно привести особенности синтеза  $7\text{\AA}$  - однослойного гексагонального аналога анортита по каолиниту как в опытах с  $CaCl_2$ , так и  $CaSO_4$  (см. рис. 1). Как отмечалось (Франк-Каменецкий и др., 1973; и др.), структурное сходство каолинита и однослойного аналога анортита - весьма значительно. Согласно гидротермальным данным Дж. Гольдсмита и Е. Элерса (1952), температурная устойчивость последней фазы (в области метастабильного существования до  $T \sim 360^\circ\text{C}$  и перехода в каркасный анортит) также велика. Таким образом, выдержанное существование такой промежуточной фазы (без разделения I и II этапов)

обусловлено теми же причинами, что и  $7\text{\AA}$  - (Al, Mg) - серпентинов в опытах с каолинитом +  $MgCO_3$ .

Сокращение этапов структурных переходов между слоистыми силикатами в гидротермальных условиях может происходить и вследствие причин иного характера, например из-за принципиальной невозможности реализации таких переходов в условиях повышенной щелочности. Так, в опытах с каолинитом +  $K_2CO_3, Na_2CO_3$ , когда pH гидротермальных сред достигает  $7-8^1$  после обработки при  $T > 350^\circ\text{C}$ , алюминий, проявляя свои амфотерные свойства, становится аналогом кремния, так что формирование каркасных алюмосиликатов - калисилита, лейцита, натродавина, анальцима и нефелина (с  $Al^{IV}$ ) подавляет синтезы и структурные преобразования слоистых фаз.

Структурная преемственность. Уже первые опыты в хлоридных средах показали, что кристаллы каолинита в гидротермальных условиях при замещении их бейделлитоподобной фазой на I этапе не разрушаются на отдельные ионы

<sup>1</sup> Замеры pH после опытов.

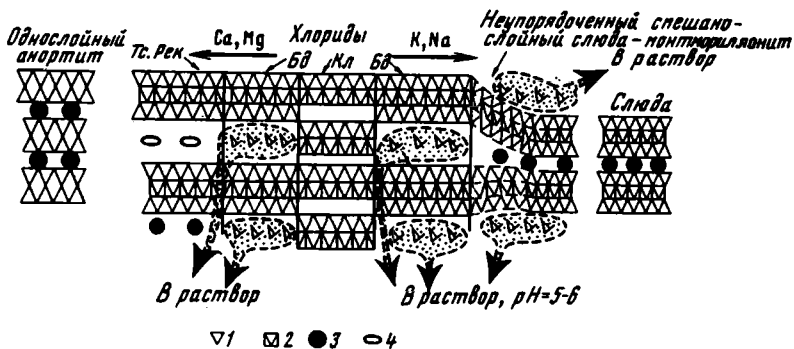


Рис. 3. Схема трансформационного преобразования каолинита в гидротермальных условиях ( $P_{H_2O} = 1$  кбар,  $T = 200-500^\circ C$ , экспозиция 3 - 24 час.)

1 - тетраэдры; 2 - октаэдры; 3 - межпакетные катионы; 4 - обменные катионы и молекулы воды.

Обозначения фаз см. рис. 1

или атомы, а подвергаются преобразованиям трансформационно, так что фрагменты исходной структуры используются как строительный материал при формировании структуры новообразования. В коротких опытах (3 часа) с  $NaCl$  и  $MgCl_2$  можно было наблюдать псевдоморфное замещение бейделлитом пластинок каолинита с периферии, с сохранением в центре реликтовой точечной микродифракционной картины (Франк-Каменецкий и др., 1969 и др.). Представляло интерес исследовать, является ли описываемая реакционная зона структурированной и в какой степени. Короткие опыты с каолинитом, диккитом и метагаллуазитом - каолиновыми минералами сходного состава, но различающимися по своей структуре, в присутствии  $KCl$  показали, что по  $1T_k$  каолиниту синтезируется  $K$ -слюда  $1M$  (с примесью политипа  $2M_1$ ), по диккиту  $2M_1$  - слюда  $2M_1$  (с примесью  $1M$ ), наконец, по метагаллуазиту - разупорядоченная гидрослюда. Проведенные опыты свидетельствовали о преемственности крупных блоков исходной структуры с сохранением геометрического подобия в объеме. Новый материал в том же аспекте был получен в опытах по замещению каолиновых минералов  $7\text{\AA}$  -  $(Al, Mg)$  - серпентинами ( $P_{H_2O} = 1$  кбар,  $T = 450^\circ C$ , экспозиция 24 час, добавка  $MgCO_3$ )<sup>1</sup>. Оказалось, что в этих условиях по каолиниту, диккиту и метагаллуазиту синтезируются  $(Al, Mg)$  - серпентиновые минералы структурного типа В, тогда как по накриту - структурного типа - Д (Звягин и др., 1965); политипные модификации таких новообразований по указанным минералам различаются и относятся к  $1M$  ( $3T$ ) в опытах по каолиниту,  $1M$  ( $3T$ ) или  $2M_1$  - по диккиту,  $2M_1$  - по метагаллуазиту,  $2H$   $6T$  - по накриту.

Таким образом, экспериментально выявляется тот важный факт, что структурная преемственность при трансформационных преобразованиях возможна не только между диоктаэдрическими, но и между ди- и триоктаэдрическими слоистыми силикатами. Механизм синтеза и условия формирования различных политипов, кроме таких важных факторов как температура, давление, состав среды, контролируется структурными особенностями исходного материала.

Новые стороны этого процесса вскрываются при сопоставлении экспериментальных данных по опытам с исходными материалами, имеющими различную степень структурной подготовки -  $Al-Si$ -гелями и кристаллическими фазами сходного состава. На рис. 2 видно, что при  $P_{H_2O} = 1$  кбар в темпера-

<sup>1</sup> Исследования проводились совместно с В.А. Шитовым и Нгуен Тат Чамом.

турном интервале 250–650°C с добавкой  $MgCO_3$  по каолиниту и Al–Si-гелю состава каолинита за 24 часа формируются различные фазы. Среди них не-слоистые образования в смеси фаз – кордиерит, гидральсит, муллит при  $T > 350^\circ C$  преобладают или исключительно отмечаются только в опытах с Al–Si-гелями, где заведомо не проявлены элементы слоистой структуры

Об особенностях синтеза смешанослойных фаз. Новые данные получены и об условиях и механизме образования смешанослойных фаз. Ранее синтезами в хлоридных средах было установлено (Франк–Каменецкий и др., 1969, и др.), что важная роль в последовательности формирования структуры принадлежит бейделлитоподобной фазе, характеризующейся полярным распределением зарядов в структуре (с  $Al^{VI} + Al^{IV}$ ) и образующейся при твердофазовом преобразовании каолинита в присутствии минерализованных паровых фаз по схеме рис. 3. Более поздние опыты выявили возможность синтеза смешанослой-

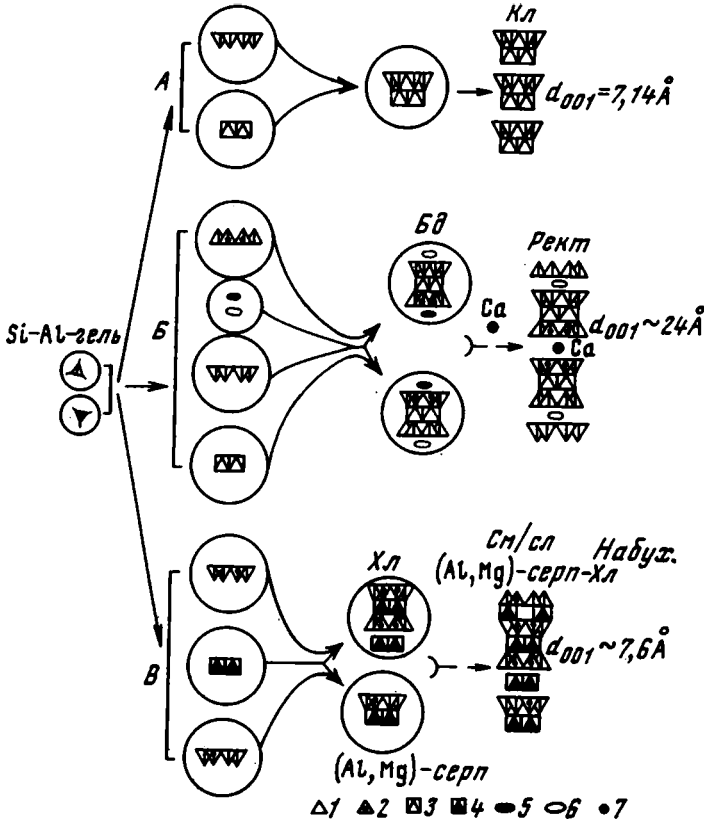


Рис. 4. Схема образования фрагментов структур в рентгеноаморфных Al–Si-гелях, особенности синтеза фаз и структурные преобразования в гидротермальных условиях ( $P_{H_2O} = 1-2$  кбар,  $T \sim 350-400^\circ C$ , экспозиция – 10 сут.)

A – образование каолинита по спектрально-чистому Al–Si-гелю; Б – последовательность синтеза фаз по тому же гелю с добавками  $CaCl_2$ ; В – синтез частично упорядоченного смешанослойного (Al, Mg)-серпентина – набухающего хлорита по Al–Si-гелю состава: каолинит +  $MgCO_3$  (вес. соотношение гель:  $MgCO_3 = 4:1$ ). Фрагменты структур: 1 и 2 – Si–O и Al–O тетраэдры, 3 и 4 – ди- и триоктаэдры, 5 – примеси (добавки ионов, низкая концентрация), 6 – молекулы воды, 7 – межpacketные катионы. Кругами обведены фрагменты структур, образующихся по гелю.

Обозначения фаз см. рис. 1

ных фаз, как метастабильных стадийных образований, практически со всеми катионами (K, Na, Ca, Mg и анионными Cl, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> - средами; см. рис. 1). Однако наиболее интересным оказалось, что образование их хотя и затруднено, но возможно и по рентгеноаморфным Al-Si-гелям с различными добавками (Томашенко и др., 1971).

Систематическое исследование этого вопроса специальными гидротермальными экспериментами выявило важную роль минерализующих добавок в механизме их синтеза по гелям, определяющих появление в рентгеноаморфной массе геля строительных единиц определенных типов. Оказалось, что если степень очистки Al-Si-геля от посторонних примесей велика, (~ вес. % примесей - Na, Ca, Mg, Fe, по данным количественного спектрального анализа  $\leq 0,06$ ), то при  $P_{H_2O} = 2$  кбар,  $T < 370^\circ\text{C}$  за счет геля с  $Al_2O_3 : SiO_2 = 1:2$  синтезируется 1Тк каолинит с высокой степенью совершенства кристаллической структуры. Это свидетельствует о возникновении в этих условиях строительных единиц лишь двух типов: Si-O-тетраэдрических и Al-OH-октаэдрических сеток (рис. 4,А). Однако в тех же условиях по неочищенному гелю в широком интервале Al-Si-стехиометрических соотношений синтезируется, как обычно, бейделлитоподобная фаза с полярным распределением зарядов (рис. 4,Б). Следовательно, можно полагать, что именно примеси (особенно K и Na) являются причиной значительного усложнения набора исходных фрагментов структур, среди которых возникают уже не только Si-O- и Al-OH-элементарные слоистые постройки, но и (Al, Si)-O-сетки. Последующая добавка катиона Ca в разбавленных хлоридных растворах (при pH=5-6) приводит к закономерной реорганизации трехэтажных фрагментов протоструктур бейделлитового типа в смешанослойные 1:1, например ректоритового типа. В опытах с гелями состава каолинита и небольшой примесью MgCO<sub>3</sub> (вес. отношения Al-Si-гель: MgCO<sub>3</sub> = 4:1) в широком интервале  $T = 300-600^\circ\text{C}$  при  $P_{H_2O} = 1$  кбар установлено формирование новой частично упорядоченной смешанослойной фазы - (Al, Mg) серпентин - набухающий хлорит (см. рис. 4,В). Опыты показывают, что строительными единицами для образования этой фазы, вероятно, служили, Si-O и (Si, Al) - O-тетраэдрические сетки, а также фрагменты построек бруситового типа. Последние, имея значительно большие линейные размеры, в отличие от Ca-ионов в вышеописанном примере, встраиваются лишь с частичной упорядоченностью в межпакетные промежутки новообразуемой структуры. Дефектность последней, вероятно, связана также с большой скоростью ее образования, что является причиной низкой упорядоченности распределения отрицательных зарядов в смежных SiO-O- и (Si, Al)-O-сетках протоструктур.

## Выводы

1. Дается обобщение данных о стадийности процессов фазообразования по каолиниту в гидротермальных средах с катионами K, Na, Ca, Mg и анионами - Cl, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>. Показано, что такая стадийность приводит к появлению значительного разнообразия фаз и закономерной их смене во времени и с возрастанием температуры опытов.

2. Выявляются новые черты процессов структурной преемственности при формировании слоистых силикатов, проявляющиеся в возможности структурного наследия между различными каолиновыми (диоктаэдрическими) и синтезированными по ним 7 Å (Al, Mg)-серпентиновыми (триоктаэдрическими) образованиями.

3. Сопоставление трансформационных реакций по готовым слоистым структурам и рентгеноаморфным Al-Si-гелям позволяет выявить наличие определенных типов строительных фрагментов при фазообразовании по гелям в гидротермальных условиях - отдельных Si-O-, (Si, Al) - O-, Al-OH- и Mg-OH-сеток и пр., что имеет важное методологическое значение и показывает конкретное различие синтезов смешанослойных фаз по исходным материалам с различной степенью структурной подготовки.

4. Приведенные данные по воздействию характера структурированности исходных материалов, термодинамических условий и анионного/катионного состава среды на процессы трансформационных преобразований глинистых минералов, должны учитываться при анализе регионального эпигенеза – начального метаморфизма природных образований.

#### Литература

- Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А. Экспериментальное исследование влияния стрессового и гидростатического давлений при различных температурах на кристаллическую структуру каолинита. – В сб. "Физические методы исследования минералов осадочных пород". М., "Наука", 1966.
- Звягин Б.Б., Мищенко К.С., Шитов В.А. Упорядоченные и неупорядоченные полиморфные разновидности серпентиновых минералов и их диагностика. – Кристаллография, 1965, т. 10, вып. 5.
- Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М., "Недра", 1972.
- Коссовская А.Г. Типизация и генетическое значение смешанослойных минералов глин. – В сб. "Физические методы исследования минералов осадочных пород". М., "Наука", 1966.
- Котов Н.В., Лебедев В.И., Тарлаков Ю.П. Смешанослойные фазы как продукты разрушения каолинита и метаталлуазита при нагревании в гидротермальных условиях под давлением. – Докл. АН СССР, серия геол., 1970, т. 191, № 4.
- Котов Н.В., Копейкин Н.Н. Аппаратура и некоторые приемы исследований при высоких температурах и давлениях, ч. II. Установка для гидротермальных исследований при  $P_{H_2O} = 2000 \text{ кг/см}^2$  и  $T$  до  $850^\circ\text{C}$ . – Вестн. ЛГУ, серия геол.-геогр., 1972, № 12.
- Логвиненко Н.В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., "Наука", 1968.
- Милло Ж. Геология глин. М., "Недра", 1968.
- Томашенко А.Н., Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В. О синтезе ректорита из геля. – Докл. АН СССР, серия геол., 1971, т. 199, № 1.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит + хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. – Сб. "Проблемы петрологии и генетической минералогии", т. I. М., "Наука", 1969.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Изменение структуры глинистых минералов в различных термодинамических условиях. – "Рентгенография минерального сырья", 1970, № 7.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Гидротермальный синтез смешанослойных образований в системах каолинит – хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. – В сб. "Глины, их минералогия, свойства и практическое значение". М., "Наука", 1970.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Кристаллохимия трансформационных преобразований глинистых минералов. – Зап. Всес. мин. об-ва, 1973, вып. 2.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Структурные преобразования глинистых минералов в различных термодинамических условиях. – 4th Conf. on Clay Miner. a. Petrol., 1967, Praha.
- Goldsmith J.R., Ehlers E.G. The stability relations of anorthite and its hexagonal polymorph in system  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ . – J. Geol., 1952, v. 60, No 4.
- Frank-Kamenetzki V.A., Kotov N.V., Goilo E.A. Strukturveränderungen von Tonmineralien unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen. 1. – Kristall und Technik, 1966, Bd. 1, H. 3.
- Frank-Kamenetzki V.A., Kotov N.V., Goilo E.A. Strukturveränderungen von Tonmineralien bei verschiedenen thermodynamischen Bedingungen. 2. – Kristall und Technik, 1968, Bd. 3, H. 4.
- Frank-Kamenetzki V.A., Kotov N.V., Goilo E.A., Schitov V.A. Strukturveränderungen von Tonmineralien unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen. – 3. – Kristall und Technik, 1970, Bd. 5, H. 1.
- Frank-Kamenetzki V.A., Kotov N.V., Goilo E.A., Klotchkova G.N. Structural transformations of some clay minerals under pressure in hydrothermal conditions. – Mineral. Soc. Japan, Spec. Paper, 1971, v. 1.
- Frank-Kamenetzki V., Kotov N., Goilo E., Klotchkova G. Some aspects of structural transformations clay minerals under hydrothermal conditions. – Internat. Clay Conf., Madrid, 1972.



## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ГЛИН

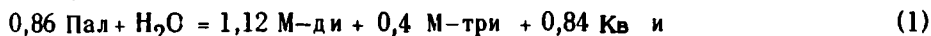
Постановка вопроса. При экспериментальном моделировании процессов постдиagenетических преобразований важнейших минералов глин — представителей групп каолинита, монтмориллонита, слоисто-ленточных силикатов и других при повышенных  $P$ - $T$ - $X$ -параметрах<sup>1</sup> нужно было решить три главные задачи: 1) выделение типов химических реакций, 2) выявление их структурного механизма, 3) исследование возможностей использования методов термодинамики для обсчета реакций с целью наилучшего согласования эксперимента, теории и природных наблюдений. Последние свидетельствуют (Логвиненко, 1968; Коссовская, Шутков, 1971; Карпова, 1972; и др.), что региональный эпигенез осадочных отложений обычно происходит в условиях  $T \sim 30-300^\circ\text{C}$ ,  $P \sim 100-3000$  кг/см<sup>2</sup>, при пористости пород  $\sim 2-15\%$ , в присутствии межгранулярных минерализованных растворов, из которых Na, Ca, Mg, K-хлоридные, как правило, являются наиболее глубинными, нагретыми и реакционными. Вследствие этого именно экспериментам с хлоридными растворами ( $\sim 0,5-1M$ ) в интервале  $T=100-700^\circ\text{C}$ , при  $P_{H_2O}=1-10$  кбар уделялось главное внимание. Ранее мы подробно останавливались на освещении методических вопросов экспериментирования при высоких  $P$ - $T$ -параметрах (Котов, Копейкин, 1972), на описании конкретных преобразований слоистых силикатов и структурного механизма реакций (Франк-Каменецкий, 1969; Котов, Шитов, 1971). На примере обсчета некоторых из них обсудим важные, с нашей точки зрения, вопросы петрологии процессов ката- и метагенеза. Использование расчетных термодинамических методов на базе специально подобранных термохимических констант представляется особенно целесообразным, так как помогает реально оценить завышения температур опытов, занижения их экспозиций, т.е. позволяет выявить те минимальные  $P$ - $T$ - $X$ -характеристики равновесных фазовых переходов, относительно которых объективно могут рассматриваться соответствующие параметры аналогичных природных процессов.

Для проведения расчетов литературные данные о термохимических константах минералов были дополнены сведениями об энтропии ( $S_{298}$ ) коэффициентах  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , уравнений теплоемкости  $C_p$ , мольных объемов и изобарно-изотермических потенциалов ( $Z_{298}^\circ$  и  $Z^T$ ). В вычислениях указанных недостающих величин для сепиолита, палыгорскита, ди- и триоктаэдрических монтмориллонитов, триоктаэдрических хлоритов широко использовались приближенные расчетные методы (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Ландия, 1962; Говоров, 1967; Фонарев, 1967; Карпов и др., 1968; Маракушев, 1968; Иванов, 1970, и др.) и большой опыт методических приемов, накопленный указанными авторами.

На основе экспериментальных результатов, полученных при повышенных  $P$ - $T$ , нами и другими исследователями обсчитывались две модели ката- и метагенетических процессов — дегидратационная и дегидратационно-ионная. Первая схематически изображается уравнением реакции  $A = B + H_2O$  дегидратации минерала  $A$  с образованием минерала  $B$  безводного, или обедненного  $OH$ -группами. Вторая —  $C + H_2O = D + i^+ + (OH)^-$ , где дегидратационные соотношения твердых фаз  $C$  и  $D$  осложняются процессами удаления или поглощения ионами ионов ( $i^+$ ,  $OH^-$ ), насыщающих сжатую паровую фазу в условиях ее определенной кислотности-щелочности.

<sup>1</sup>Работа проводилась в лаборатории высоких температур и давлений Н.-иссл. ин-та земной коры, на кафедре кристаллографии ЛГУ и в лаборатории электронной микроскопии ВСЕГЕИ.

Дегидратационная модель. Для реакций дегидратации с участием слоисто-ленточных силикатов:



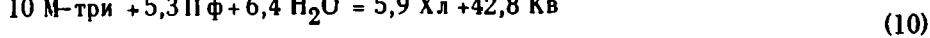
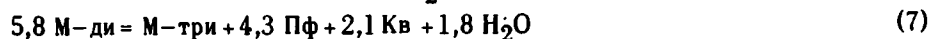
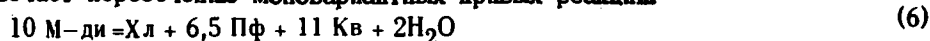
расчетными методами в координатах  $P_{\text{H}_2\text{O}} - T$  выявлены моновариантные кривые, которые, как видно на рис. 1, имеют крутой отрицательный наклон. Однотипное положение этих кривых подчеркивает сходство указанных минералов в структурном отношении и в отношении состава.

Четыре моновариантные кривые реакций:



пересекаются в инвариантной точке *a* с низкими параметрами  $T = 235^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 50$  бар, так что только первые два из четырех указанных процессов можно ожидать в широком интервале  $P-T$  условий постдиagenетических изменений осадков. Другая моновариантная точка *b* ( $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1000$  бар,  $T \sim 350^\circ$ )

отвечает пересечению моновариантных кривых реакций:



которые объединяют фазовые соотношения таких важных в зонах ката- и метagenеза минералов, как ди- и триоктаэдрические монтмориллониты, хлорит, пирофиллит и кварц. Расчеты свидетельствуют о том, что реакции (6) и (10) и стабильные соотношения участвующих в них фаз можно ожидать лишь в относительно малоглубинных условиях, где  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  ниже 1000 бар, тогда как реакции (7), (8) и (9) более вероятны в глубинных зонах. Моновариантные кривые реакции (8) и (10) имеют крутой отрицательный наклон, остальные — положительный. Другие важные моновариантные кривые, отвечающие реакциям разложения каолинита + кварца (Жариков и др., 1972) близки к упомянутым и располагаются при более низких температурах —  $310-320^\circ\text{C}$  в широком интервале  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Сопоставление данных об условиях преобразования осадков в природных зонах ката- и метagenеза ( $P = 100-3000$  атм,  $T = 30-300^\circ\text{C}$ , по Н.В. Логвиненко, 1968) с экспериментальными и расчетными сведениями о  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  —  $T$ -границах фазовых превращений упомянутых минералов глин в рамках дегидратационной модели выявляет ряд интересных проблем, требующих специаль-

<sup>1</sup>Здесь и далее: Сеп — сепиолит; Пал — палльгорскит; М-ди, М-три и Mg-монт — ди-, триоктаэдрические и Mg-монтмориллониты соответственно; Кв — кварц; Та — гальк; Хл — триоктаэдрический хлорит; Пф — пирофиллит; Кл — каолинит; Бд — бейделлит; П — парагонит; Дс — дваспор; Кр — корунд; Анд — андалузит; Аб — альбит.

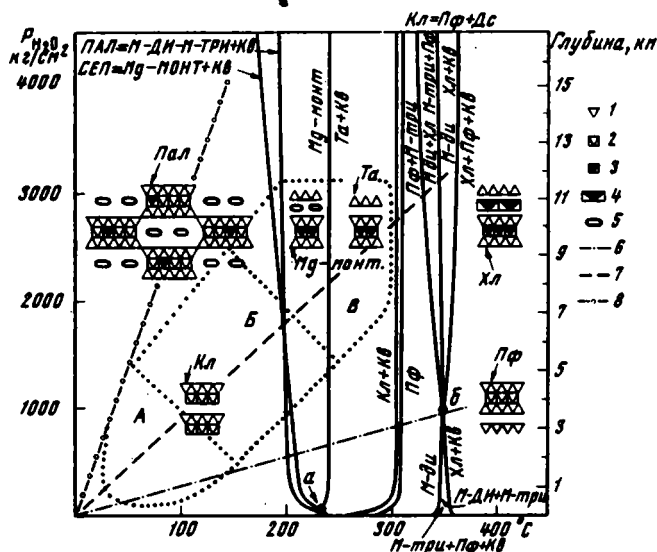


Рис. 1. Верхние температурные пределы устойчивости некоторых слоистых и псевдослоистых силикатов в рамках дегидратационной модели

А, Б, В - поля начального, позднего катагенеза и метagenеза соответственно (по Н.В. Логвиненко, 1968). Фрагменты структур: 1 - тетраэдры, 2 и 3 - октаэдры ди- и триоктаэдрических структур соответственно, 4 - бруситовый слой хлоритов, 5 - обменные катионы и молекулы воды; 6-8 - геотермический градиент (град/км): 6 - 100, 7 - 30, 8 - 10

ного обсуждения. Так, согласно приведенным выше результатам, отражающим равновесные  $P_{H_2O} - T$  соотношения устойчивости минералов, каолинит, например, может существовать во всем интервале  $P-T$  условий ката- и метagenеза, тогда как согласно природным наблюдениям этот минерал, как правило, не сохраняется даже среди минеральных ассоциаций зон начального метagenеза. То же относится к слоисто-ленточным силикатам - сепиолиту и палльгорскиту. Далее, согласно полученным  $P_{H_2O} - T$  соотношениям едва ли можно встретить

хлорит-монтмориллонитовые преобразования даже в условиях глубинного метagenеза, тогда как в природе они проходят значительно раньше, т.е. при  $P-T$  параметрах позднего катагенеза. Наконец, в природных областях распространения осадочных отложений всю последовательность изменений структур от слоисто-ленточных к трехэтажным и далее четырехэтажным можно наблюдать в большинстве разрезов мощностью 3-5 км для областей с геотермическим градиентом около 15 град/км. В рамках дегидратационной модели такая последовательность рассчитывается для осадочных толщ мощностью не менее 13-15 км, при геотермическом градиенте около 30 град/км, т.е. для разрезов отложений межгорных, предгорных прогибов и парагеосинклиналей. Поскольку нет оснований сомневаться в правильности равновесных данных, естественно предположить, что на формирование природных минеральных ассоциаций, кроме весьма влияющего температурного фактора, оказывают действие и другие факторы, причем не менее эффективные, чем температурный. Кратко остановимся на их рассмотрении в свете полученных результатов.

Выше уже отмечалось одно важное преимущество равновесных соотношений по сравнению с эмпирическими экспериментальными, чисто качественными наблюдениями - это независимость первых от фактора времени. Так как моновариантные кривые дегидратационной модели отражают равновесные или

весьма близкие к ним фазовые взаимоотношения, следовательно все кривые здесь строго закреплены в  $P_{H_2O} - T$  координатах и их положение не зависит

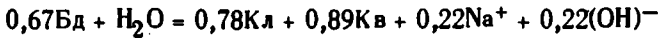
от влияния фактора времени. Например, постановка опыта даже протяженностью в несколько лет, никак не могла бы сместить кривую разложения каолинита в область низких температур к полю  $P-T$  параметров катагенеза. В противном случае пришлось бы считать, что в определении термохимических констант каолинита, пирофиллита и кварца допущены грубые ошибки, а для этого предположения нет сколько-нибудь серьезных оснований. Таким образом, обсуждавшиеся выше несоответствия, вытекающие из сопоставления расчетных данных дегидратационной модели и природных наблюдений, никак не связаны с недоучетом действия фактора времени.

Трудно предположить также, что обсуждавшиеся несоответствия равновесной  $P_{H_2O} - T$  модели природным наблюдениям связаны с недоучетом в расчетах фактора давления. Действительно, формальными приемами, предполагая, что  $P_{H_2O}$  меньше  $P_{H_2O} = P_{\text{общ}} + P_{CO_2} + P_{\text{др}}$  газов, можно было бы так пересчитать  $P_{H_2O} - T$  координаты упоминавшихся моновариантных кривых, что на диаграмме это сильно уменьшило бы размеры дивариантных полей устойчивости гидроксилсодержащих фаз - каолинита, монтмориллюоноидов и проч. Однако полученные таким пересчетом новые значения температурных пределов их устойчивости (50-100°C), сопоставляемые с отмеченными  $T^{\circ}C$  в природных зонах катагенеза, относились бы тогда к таким высоким давлениям  $P_{\text{общ}}$  (например 8-10 кбар), существование которых нереально предполагать для этих зон. Следовательно, и на этом пути невозможно добиться удовлетворительного согласования данных равновесной  $P_{H_2O} - T$  дегидратационной модели и наиболее характерных наблюдаемых пределов устойчивости минералов глин. Все сказанное приводит к заключению о принципиальных ограничениях обычной  $P_{H_2O} - T$  дегидратационной модели при интерпретации наиболее распространенных постдиagenетических процессов.

Дегидратационно-ионная модель. Соотношения устойчивости некоторых распространенных в природе слоистых силикатов в гидротермальных условиях под давлением рассмотрены на примере системы  $NaCl - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  в зависимости от вариаций активностей  $Na^+$  и  $H^+$ , с учетом сведений о распространенности, стабильности и метастабильности фаз в природе. Отчасти фазовые взаимоотношения каолинита, пирофиллита, парагонита и альбита в этой системе обсуждались в экспериментальном исследовании Дж. Хемли и В.Р. Джонса (Hemley, Jones, 1964), которые отметили зависимость равновесного появления и исчезновения фаз от вариаций  $P_{H_2O} - T - a_{Na^+} / a_{H^+}$  и показали, что они индифферентны к  $a_{Cl}$ . С учетом этих данных, ограниченных относительно высокими температурами и  $P_{H_2O} = 1$  кбар, нами были построены частные  $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} - T$  диаграммы (рис. 2) и обобщена  $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} - T - P_{H_2O}$  блок-диаграмма (рис. 3). На всех проекциях особое внимание уделено низкотемпературным фазовым соотношениям силикатов для не слишком высоких концентраций  $Na$ -иона (меньших, чем необходимо для появления нефелина, содалита и др.) и нейтральных - слабокислых гидротермальных сред, чаще всего встречающихся в природе. Все фазовые ассоциации увязаны с помощью правила фаз.

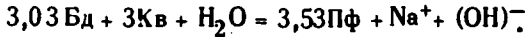
Каолинит в такой системе оказался устойчивым лишь в присутствии самых разбавленных натрийсодержащих растворов. Его верхний температурный предел устойчивости может достигать  $\sim 320^{\circ}C$  при  $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$  (Жариков и др., 1972). Однако даже небольшое повышение отношения  $a_{Na^+} / a_{H^+}$  в паровой

фазе приводит к резкому снижению устойчивости этого минерала согласно реакции:



при переходе его в Na-бейделлит.

При повышенных температурах, когда двухэтажная структура каолинита неустойчива и сменяется трехэтажной структурой пирофиллита, последняя также может разрушаться задолго до достижения верхнего температурного предела ее устойчивости ( $\sim 370^\circ\text{C}$ ), известного в чистой системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , если появляется  $\text{Na}^+$  во флюидной фазе. На смену пирофиллиту здесь появляется Na-бейделлит согласно реакции:



Однако с повышением температуры поле устойчивости последнего сильно сужается и выклинивается при  $T \sim 400^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$  в неинвариантной точке, где сосуществуют четыре фазы: Na-бейделлит + пирофиллит +

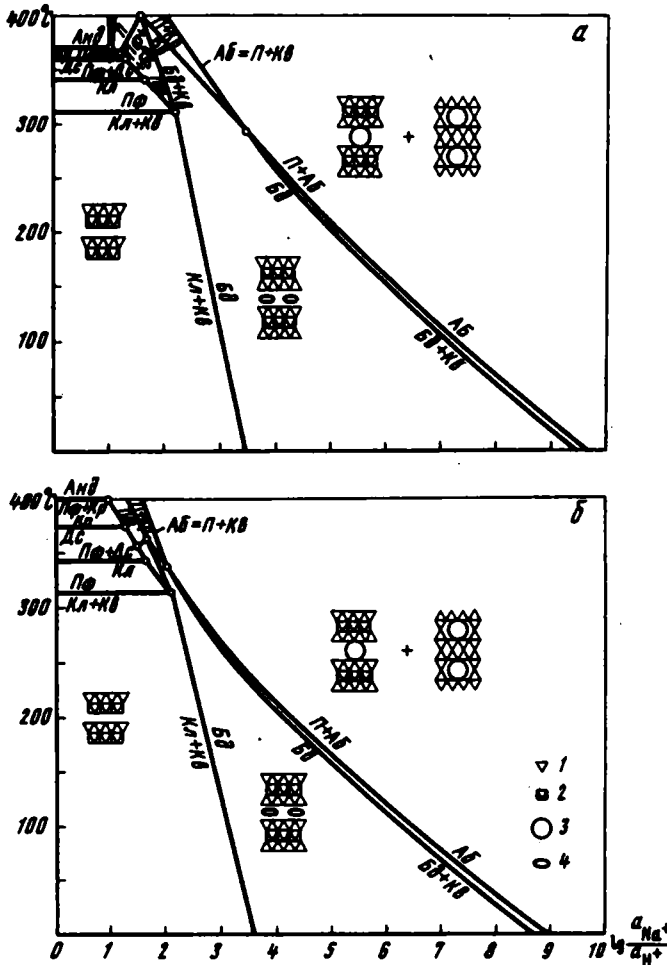


Рис. 2. Верхние температурные пределы устойчивости некоторых гидроксилсодержащих фаз в рамках дегидратационно-ионной модели

а - изобарическое сечение,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ ; б - то же,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000 \text{ кг/см}^2$ .  
 Фрагменты структур: 1 - тетраэдры, 2 - октаэдры, 3 - межпакетные и 4 - обменные катионы и молекулы воды

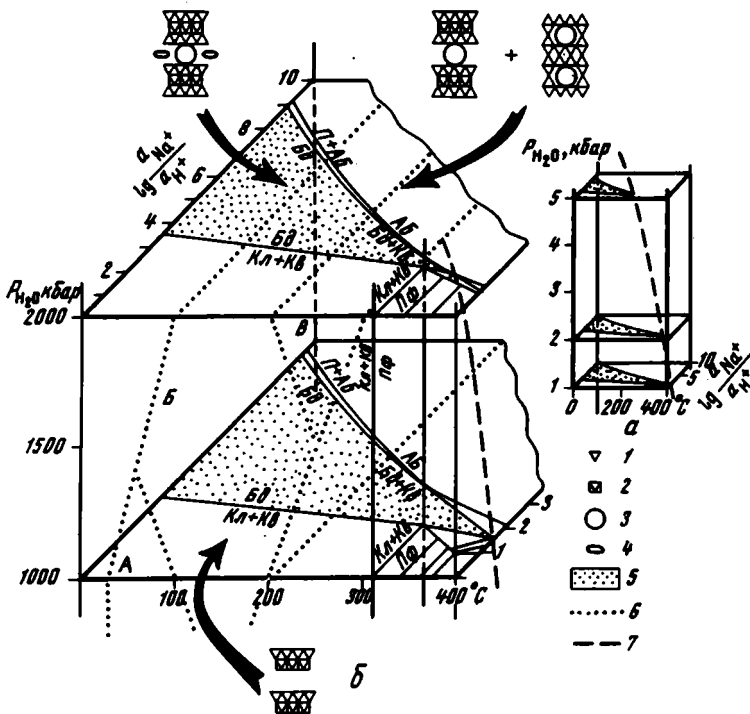


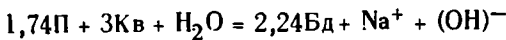
Рис. 3. Блок-диаграмма  $P_{H_2O}-T-\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$ , иллюстрирующая вариации пределов устойчивости фаз в зависимости от сопряженных изменений различных факторов - температуры, давления, степени минерализации, кислотности - щелочности гидротермальной среды

а - общий вид диаграммы; б - фрагмент ее, отражающий сокращение поля устойчивости Na-бейделлита с возрастанием давления. А, Б, В и 1-4 - то же, что на рис. 1 и 2; 5 - поле устойчивости бейделлита; 6 - границы полей ката- и метагенеза (по Н.В. Логвиненко, 1968); 7 - кривая, ограничивающая поле устойчивости Na-бейделлита

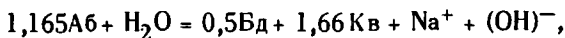
+ парагонит + кварц. Таким образом, на смену Na-бейделлиту здесь при повышенных  $T^{\circ}C$  появляются парагонит и кварц<sup>1</sup>. Другая важная невариантная

точка выявляется расчетами при  $T \sim 280^{\circ}C$  и  $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} = 3,5$ . Здесь устойчивы

Na-бейделлит + парагонит + альбит + кварц. Сближенные моновариантные кривые, отвечающие реакциям:



и



ограничивают поле устойчивости Na-бейделлита со стороны повышенных значений  $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}}$ .

<sup>1</sup> В неравновесных условиях, распространенных в природе при гидротермальном метаморфизме глин, указанное поле бейделлита может существенно сократиться за счет появления переходных к парагониту метастабильных слюда-монтмориллонитовых смешанослойных фаз.

Расчеты, проведенные для повышенных  $P_{H_2O}$ , (~ 5 кбар) не выявили принципиальных отличий в фазовых соотношениях, установленных для случая  $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ . Однако здесь обнаруживается важная для понимания природных процессов тенденция сокращения размеров  $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} - T$  - поля устойчивости - Na-бейделлита, что не следовало из полуколичественных экспериментальных данных.

Возможности диаграмм типа  $P_{H_2O} - T - \lg \frac{a_{i^+}}{a_{H^+}}$  для интерпретации природных процессов постдиagenетических и гидротермально-метаморфических преобразований осадков. На примере сопоставления диаграмм  $P_{H_2O} - T$  и  $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} - P_{H_2O} - T$  для каолинита рассмотрены возможности таких диаграмм для обсуждения устойчивости этого минерала в ходе постдиagenетических и гидротермально-метаморфических процессов изменения осадков. Согласно экспериментальным данным, если каолинитсодержащие осадки будут свободными от посторонних примесей и окажется возможным описать состав природной системы стехиометрическими соотношениями окислов системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ , каолинит в ассоциации с кварцем может сохраняться в широком интервале  $P_{H_2O}$  вплоть до  $T \sim 320 - 330^\circ C$ , пока при большей температуре не сменится пиррофиллитом. Как отмечалось, поле каолинита в этих идеализированных условиях в координатах  $P_{H_2O} - T$  будет настолько велико (рис. 4), что перекроет поля возможных  $P_{H_2O} - T$  параметров областей ката- и метагенеза.

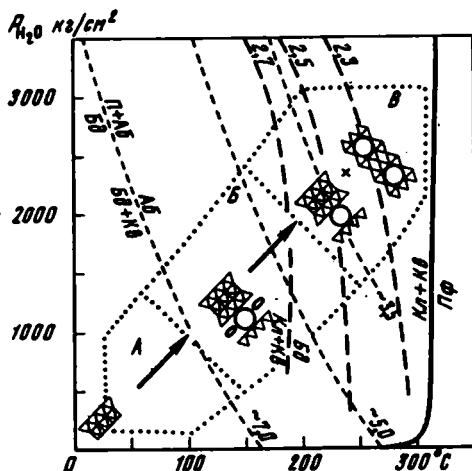
Однако при наличии в паровой фазе примесей хлорида Na при тех же  $P_{H_2O} - T$  параметрах упомянутое широкое поле устойчивости каолинита существенно сократится разграничительными изолиниями с  $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} = 2,3 \rightarrow 2,5 \rightarrow 2,7$  и т.д., по одну сторону которых окажутся устойчивыми  $K_d + K_v$ , а по другую - Na-бейделлит (см. рис. 4). При этом изолиния с  $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} = 2,3$  пересечет поле возможных  $P_{H_2O} - T$  метагенеза, а 2,7 - катагенеза. Аналогичное сокращение области устойчивости Na-бейделлита (например, ранее сформировавшегося по каолиниту) может быть прослежено при повышении  $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} = 3,5 \rightarrow 7,0$ . При этом появление альбита + парагонита или одного лишь альбита вместо Na-бейделлита будет определяться только тем, существовал ли последний в осадках с кварцем или порода была мономинеральной - Na-бейделлитового состава. Расчетами для линий того и другого вида на диаграммах выявляется их крутой наклон к удлинению общего контура  $P_{H_2O} - T$  полей ката- и метагенеза, так что определенные показатели  $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}}$  могут служить своеобразными реперами, разделяющими эти поля.

Таким образом, расчеты показывают, что не существует какой-либо фиксированной границы, разделяющей поля устойчивости каолинита, Na-бейделлита или альбита и парагонита, если неизвестны pH и концентрации  $Na^+$  в межгранулярной паровой фазе. Становится также ясным, что и диаграммы типа  $P_{H_2O} - T$

и  $\lg \frac{a_{i+}}{a_{H^+}} - P_{H_2O} - T$  справедливы, но каждая должна использоваться по назначению для согласования экспериментальных данных и природных наблюдений. Первый тип диаграмм применим, вероятно, в ограниченных случаях, а именно для анализа природных процессов постдиагенетических изменений осадков или околожильных гидротермальных изменений в присутствии поровых вод, не содержащих растворенных солей или слабоминерализованных. Второй – более

Рис. 4. Сокращение размеров полей устойчивости ассоциаций Кв+Кв с появлением Na-бейделлита (длинные пунктир) и Бд+Кв – с появлением альбита + парагонита (короткий пунктир) при возрастании  $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$  в условиях различных температур и давлений

Условные обозначения см. рис. 1-3



универсален, так как учитывает большее количество задаваемых извне независимых термодинамических параметров –  $P_{H_2O}$ ,  $T$ ,  $a_{Na^+}$ ,  $a_{H^+}$ . Известно, в частности, что состав природных вод в зависимости от конкретной геологической обстановки и геологической истории формирования регионов может варьировать в широких пределах. Очевидно, только совместное литологическое (с подробным исследованием состава минералов, содержащихся в них газовой-жидких включений и пр.) и гидрохимическое изучение таких регионов, включающее построение соответствующих термодинамических моделей, может пролить свет на историю формирования минеральных ассоциаций, слагающих их пород и месторождений полезных ископаемых.

#### Литература

- Говоров И.Н. Контактный метаморфизм гранитоидных интрузий и его термодинамика. – Геол. и геофиз., 1967, № 10.
- Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Новые данные по экспериментальному изучению системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  при высоких давлениях и их петрологическое приложение. – Зап. Всес. мин. об-ва, 1972, серия 2, ч. 101, вып. 3.
- Иванов И.П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. Ред. изд. отд. фил. ин-та химич. физики АН СССР, М., 1970.
- Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., "Наука", 1968.
- Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М., "Недра", 1972.
- Коссовская А.Г., Шутков В.Д. Проблема эпигенеза. – В сб. "Эпигенез и его минеральные индикаторы". М., "Наука", 1971.
- Котов Н.В., Лебедев В.И., Тарлаков Ю.П. Смешанослойные фазы как продукты разрушения каолинита и метагаллуазита при нагревании в гидротермальных условиях под давлением. – Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 4.



- Котов Н.В., Шитов В.А. Некоторые аспекты формирования слоистых силикатов при фазовых и структурных преобразованиях диоктаэдрического монтмориллонита под давлением. - Вести. ЛГУ, 1971, № 12.
- Котов Н.В., Копейкин Н.Н. Аппаратура и некоторые приемы исследований при высоких температурах и давлениях, ч. II. Установка для гидротермальных исследований при  $P_{H_2O} = 2000 \text{ кг/см}^2$  и  $T$  до  $850^\circ\text{C}$ . - Вести. ЛГУ, 1972, № 12.
- Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси, Изд-во АН Груз. ССР, 1962.
- Логвиненко Н.В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., "Наука", 1968.
- Маракушев А.А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., "Наука", 1968.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. - М., Атомиздат, 1971.
- Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Гостеолтехиздат, 1961.
- Фонарев В.И. Термодинамические константы пиррофилита. - Геохимия, 1967, № 12.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит + хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. - В кн.: "Проблемы петрологии и генетической минералогии", т. 1. М., "Наука", 1969.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Гидротермальный синтез смешанослойных образований в системах каолинит + хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. В кн.: Глины, их минералогия, свойства и практическое значение. М., "Наука", 1970.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Кристаллохимия трансформационных превращений глинистых минералов. - Зап. Всес. Мин. Об-ва, 1973, вып. 2.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Клочкова Г.Н. Фазовые превращения сепиолита и палыгорскита при разных давлениях в гидротермальных условиях. - Геохимия, 1969, № 1.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Клочкова Г.Н. Фазовые превращения сепиолита и палыгорскита в гидротермальных условиях в присутствии хлоридов K и Na под давлением. - Геохимия, 1970, № 11.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Клочкова Г.Н. Фазовые и структурные преобразования сепиолита и палыгорскита в гидротермальных условиях в присутствии хлоридов Ca и Mg. - Геохимия, 1972, № 10.
- Frank-Kamenetskij V., Kotov N., Goylo E., Klotchkova G. Some aspects of structural transformations of clay minerals under hydrothermal conditions. Intern. clay conf. Madrid, 1972.
- Hemley J.J., Jones W.R. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. - Econ. Geology, 1964, v. 59.

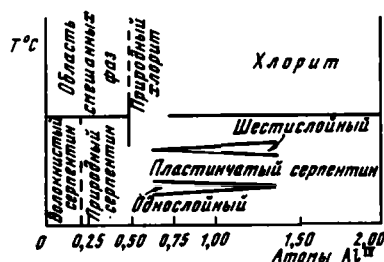
М. Ф. СОКОЛОВА

## СИНТЕЗ СЕРПЕНТИНОВЫХ И ХЛОРИТОВЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Сравнительно недавно был выполнен ряд фундаментальных работ по гидротермальному синтезу хлоритовых и серпентиновых минералов в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (Joder, 1952; Roy, Roy, 1954; Nelson, Roy, 1958; Gillery, 1959). Они позволили установить пределы простираения твердых растворов в этих двух группах минералов, определить P-T-область их стабильности, выявить зависимость полиморфов серпентинов от состава. Главнейшие выводы представлены Ф. Гиллери (Gillery, 1959) в виде диаграммы (рисунок). Было доказано, что хлориты являются высокотемпературными полиморфами серпентинов, отвечающих составам  $(Si_{4-x}Al_x)(Mg_{6-x}Al_x)O_{10}(OH)_8$ ,  $2 > x > 0,75$ ; что температура полиморфного перехода несколько варьирует в зависимости от состава и довольно высока -  $450-500^\circ\text{C}$ , по Ф. Гиллери (Gillery, 1959), и  $360-500^\circ\text{C}$ , по Б.В. Нельсону и Р. Поку (Nelson, Roy, 1958).

Полученные экспериментальные результаты способствовали пониманию генетических связей между хлоритовыми и серпентиновыми минералами в метаморфических породах, объясняли наблюдаемые закономерности в распространении отдельных минеральных разновидностей в них. Однако в раскрытии факта аутигенного формирования хлоритовых и серпентиновых минералов в осадочных породах эти эксперименты могут оказать лишь весьма скромную помощь.

Действительно, известно немало случаев аутигенного синтеза главным образом хлоритовых, реже серпентиновых, минералов в поровом пространстве зернистых разновидностей осадочных пород, которые никогда не погружались на значительные глубины и в пределах которых не было термальных источников. В качестве примера можно указать на обильные проявления постдиагенетических



Соотношения между фазами

аутигенных хлоритовых и серпентиновых минералов в песчаниках и алевролитах неокома Западно-Сибирской плиты. Это типичные осадки замкнутого морского бассейна. Глубина залегания 2000–2500 м, температура поровых вод не выше 200°C. Наиболее вероятными реагентами, взаимодействовавшими с находящимся в растворе Mg при формировании магнезиальных силикатов, следует признать глинистые минералы и полевые шпаты.

Настоящая работа и посвящена обсуждению результатов экспериментов по взаимодействию растворов хлорида магния с главнейшими структурными разновидностями глинистых минералов и полевым шпатом в относительно "мягких" гидротермальных условиях.

Существен выбор температуры реакций, ибо важно не перейти тот температурный барьер, за которым кончается область стабильности низкотемпературных минералов и минеральных ассоциаций. Как известно,  $T=400^\circ\text{C}$  уже следует опасаться. Вместе с тем слишком низкие температуры требуют длительного времени для достижения равновесия. В связи с изложенным большая часть опытов была проведена при температуре примерно 300°C. Эта температура еще низка, чтобы изменять минеральные ассоциации, образующие при  $P-T$  условиях зоны эпигенеза, но уже вполне достаточна, чтобы за сравнительно непродолжительное время (примерно один месяц) обеспечить достижение равновесия. Исходными материалами служили мономинеральные битовнит, каолинит с совершенной кристаллической структурой, монтмориллонит, сапонит и глинистая фракция из дementа песчаника (Пудинская скважина, глубина 2001 м), в которой 14Å хлорит был явно доминирующей фазой. Синтез проводился в автоклавах при давлении до 200 ат. Опыты длились от одного часа до одного месяца. Концентрация растворов  $\text{MgCl}_2$  – 13, 1,3 и 0,13%. Гидротермальный синтез осуществлен И.Н. Широких.

### Экспериментальная часть

Опыты с битовнитом. При  $T=300^\circ\text{C}$  и 13%-ном растворе  $\text{MgCl}_2$  новообразования отчетливо выявляются уже в опытах, длящихся около часа. В этих условиях образуется дефектная монтмориллонитоподобная фаза. Рефлекс 001 довольно интенсивен, однако при обработке образца глицерином серия базаль-

ных отражений иррациональна; по-видимому, это обусловлено тем, что в межслоевом пространстве уже имеются бруситовые "островки". Доля непрореагировавшего битовнита еще велика. В опытах продолжительностью около 5 часов битовнит прореагировал почти полностью. Преобладающей по-прежнему является монтмориллонитоподобная фаза, но, кроме нее, появляется и небольшое количество  $7\text{\AA}$  минерала, вероятно серпентинового.

С увеличением времени экспозиции доля  $7\text{\AA}$  фазы возрастает, и уже при 24-часовых выдержках она становится доминирующей и вполне однозначно идентифицируется как шестислойный ортосерпентин. Рефлексы 060 и 066 отчетливо обособлены,  $d$  (060) свидетельствует о триоктаэдрической структуре минерала. В небольшом количестве присутствует также  $14\text{\AA}$  фаза, которая, вероятнее всего, является хлоритоподобным минералом, так как разбухание при обработке глицерином незначительно. Далее с увеличением продолжительности опытов количество хлоритоподобного материала уменьшается, полностью утрачивается и его способность к разбуханию, а наряду с интенсивными рефлексами шестислойного ортосерпентина 202 ( $d=2,626\text{\AA}$ ), 204 ( $d=2,559\text{\AA}$ ), 208 ( $d=2,367\text{\AA}$ ) появляются и отражения 201 ( $d=2,515\text{\AA}$ ), 202 ( $d=2,158\text{\AA}$ ), типичные для однослойной ортосерпентиновой структуры. В двухнедельных опытах эти рефлексы становятся весьма интенсивными, а при месячной выдержке однослойный серпентин становится преобладающей фазой.

Реакция идет и при более низких температурах, однако в таких условиях сильно замедляется ее скорость. Так, например, продукты месячного опыта при  $T=200^\circ\text{C}$  соответствуют продуктам пятичасового опыта при  $T=300^\circ\text{C}$ . Использование менее концентрированных растворов (1,3 и 0,13%) также замедляет скорость превращений.

Некоторые опыты, выполненные с расплавом битовнита при  $T=300^\circ\text{C}$  и 13%-ном растворе  $\text{MgCl}_2$  свидетельствуют о том, что образуются те же самые продукты, что и в опытах с кристаллическим битовнитом. Реакция начинается раньше, но формирование конечных стабильных фаз завершается более медленно.

Опыты с каолинитом. В этих опытах зафиксированы только серпентиновые минералы. Небольшое количество триоктаэдрической фазы заметно уже в однодневном опыте при  $T=300^\circ\text{C}$  и 13%-ном растворе  $\text{MgCl}_2$ . Через 3 суток каолинит более не обнаруживается. Преобладает шестислойный ортосерпентин, но в заметном количестве уже присутствует и однослойный политип. Далее с увеличением длительности эксперимента доля однослойной фазы увеличивается, и при двухнедельной выдержке ее количество по крайней мере не меньше, чем шестислойного серпентина. Серпентины окристаллизованы заметно лучше, чем в опытах с битовнитом: фиксируется большее количество слабых отражений, а сами рефлексы гораздо уже. 15-дневный опыт с использованием 0,13%-ного раствора дал только шестислойный ортосерпентин.

Реакция может протекать и при более низких температурах. Количество триоктаэдрической фазы в месячном опыте при  $T=200^\circ\text{C}$  и 13%-ном растворе  $\text{MgCl}_2$  хотя и невелико, но устанавливается вполне однозначно.

Опыты с монтмориллонитом. Если в опытах с битовнитом и каолинитом в новообразованных фазах сразу или довольно скоро начинает доминировать серпентин, то в опытах с монтмориллонитом продолжительное время преобладает  $14\text{\AA}$  хлоритоподобная фаза или хлорит. Формированию этой фазы предшествует образование триоктаэдрического монтмориллонитоподобного минерала, который определенно устанавливается уже в однодневных опытах. Через двое суток он становится преобладающим минералом, сохраняет почти полностью способность к разбуханию, однако серия базальных рефлексов после обработки образца глицерином уже явно иррациональна.

Далее, с увеличением времени выдержки появляются базальные рефлексы, типичные для хлоритоподобной структуры. Рефлекс 001 вначале интенсивнее рефлексов более высоких порядков, но затем его интенсивность неуклонно умень-

шается, исчезает и разбухание структуры. Продукт десятидневных опытов уже может быть назван хлоритом. Серпентиновая фаза при таких выдержках еще не появляется или по крайней мере ее доля ничтожно мала. Но в 15-дневных опытах преобладающим минералом уже является однослойный ортосерпентин (интенсивность  $7\text{Å}$  рефлекса во много раз больше  $14\text{Å}$ ). Кроме него, еще сохраняется небольшое количество хлорита. В опытах с 1,3 и 0,13%-ным растворами  $\text{MgCl}_2$  описанные процессы протекали медленнее.

Как и в реакциях с битовнитом и каолинитом, новообразования были отмечены и при  $T=200^\circ\text{C}$ .

В единичных опытах, проведенных при  $T=300^\circ\text{C}$  и 13%-ном растворе  $\text{MgCl}_2$  с расплавом монтмориллонита, образованию серпентиновой структуры также предшествовало формирование хлорита.

Опыты с сапонитом. Так как первым новообразованным продуктом в опытах с битовнитом и монтмориллонитом была триоктаэдрическая монтмориллонитоподобная фаза, то представлялось интересным проследить за изменениями в тождественных условиях природного триоктаэдрического Mg-монтмориллонита - сапонита.

Уже в однодневном опыте при  $T=300^\circ\text{C}$  и 13%-ном растворе  $\text{MgCl}_2$  серия базальных рефлексов образца, обработанного глицерином, становится иррациональной. Далее достаточно быстро формируется хлоритовая структура: при трехдневной выдержке разбухание уже незначительно, а продукт пятидневного опыта без оговорок может быть назван хлоритом. При более длительных экспозициях интенсивность  $7\text{Å}$  рефлекса начинает превосходить интенсивность  $14\text{Å}$  отражения, выявляется и рефлекс с  $d=2,515\text{Å}$ , что свидетельствует об образовании однослойной ортосерпентиновой структуры. В продуктах месячного опыта однослойный ортосерпентин становится преобладающей фазой, но некоторое количество хлорита еще сохраняется.

Как и в опытах с другими исходными веществами, уменьшение концентраций раствора  $\text{MgCl}_2$  и понижение температуры не изменяют главной направленности процесса, но заметно замедляют скорость преобразований.

Опыты с хлоритом. В связи с тем, что хлоритовая фаза, образованная в ходе синтеза по битовниту, монтмориллониту и сапониту, оказалась метастабильной по отношению к серпентину, важное значение приобретала экспериментальная проверка стабильности природных хлоритов.

Глинистая фракция из цемента песчаника (Пудинская скважина, глубина 2001 м), где  $14\text{Å}$  аутигенный хлорит являлся доминирующей фазой, была гидротермально обработана при  $T=300^\circ\text{C}$  и 13%-ном растворе  $\text{MgCl}_2$ . 30-дневная выдержка привела к резкому изменению интенсивности  $14$  и  $7\text{Å}$  рефлексов: в исходном образце они были примерно равны, а после опыта интенсивность  $7\text{Å}$  рефлекса стала во много раз больше. Усилились также рефлексы с  $d=2,515\text{Å}$  и  $d=2,158\text{Å}$ . Эти изменения дифракционной картины позволяют вполне определенно утверждать, что серпентин формируется за счет аутигенного хлорита. Метаморфический Mg-хлорит ( $\text{Al}^{\text{IV}}=0,9$ ), гидротермально обработанный в тождественных условиях, как и следовало ожидать, не изменился.

## Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что при достаточном снабжении системы магнием, независимо от состава и структуры исходных веществ, конечным продуктом изменения в "мягких" гидротермальных условиях являются серпентиновые минералы.

Когда отношение Si:Al в реагентах находится в пределах 7-2,5 (Gillery, 1959), формируется только однослойный политип, в области 2,5-0,85 существуют оба поли типа: однослойный и шестислойный, в интервале 0,85-0,5 присутствует лишь шестислойный политип. Хотя эти результаты получены для опытов с гелями, тип структуры серпентина и в наших опытах, по-видимому, предподре-

деляют пропорции Si и Al в исходных минералах. Тогда становится понятным, почему в экспериментах с монтмориллонитом и сапонитом, где Si:Al составляет соответственно 2,5 и 6, образуется только однослойный политип, а с битовнитом и каолинитом, для которых это отношение соответственно равно 1,3 и 1, формируются оба политипа.

В тех случаях, когда образуются оба политипа, первым всегда появляется шестислойный серпентин. Это позволяет полагать, что Al активно участвует в реакции уже в самой начальной фазе.

Отношение Si:Al в исходном минерале, по-видимому, определяет не только то, какие поли типы могут формироваться, но и влияет на их окончательные пропорции. Уточнить это позволяют лишь весьма продолжительные опыты. Пока не ясно, одинаковы или различны составы двух поли типов, когда они присутствуют совместно, и проходят ли изменения в составе каждого поли типа с начала образования до момента достижения равновесия. Возможно, это удастся выяснить после определения параметров решетки.

Важным является установление метастабильности образующихся в ходе синтеза хлоритов и аутигенного постдиагенетического хлорита по отношению к серпентинам. Даже в тех случаях, когда "время жизни" хлорита было весьма продолжительным, как в опытах с монтмориллонитом и сапонитом, он в конце концов замещался серпентином.

На первый взгляд этот вывод противоречит результатам, полученным Д. Роем и Р. Роем (Roy, Roy, 1954), Б. Нельсоном и Р. Роем (Nelson, Roy, 1958), Ф. Гиллери и Хиллом (Gillery, 1959), согласно которым серпентин является метастабильной полиморфной модификацией хлорита (см. рисунок). Однако такая взаимосвязь между хлоритом и серпентином справедлива только для метаморфических хлоритов, характеризующихся высоким слоевым зарядом ( $Al^{IV}$  от 0,75 до 2,0). Формирование хлоритов, обладающих столь высоким слоевым зарядом, происходит при температурах не менее 450°C и давлениях не ниже 640 ат (Yoder, 1952; Roy, Roy, 1954).

Логично предположить, что хлорит, образующийся в наших опытах, имеет низкий заряд (вероятно,  $0,5 \leq Al^{IV} < 0,75$ ); этому благоприятствует и высокое отношение Si:Al в исходном монтмориллоните и в сапоните. Такой же низкий заряд, по-видимому, имеют и природные аутигенные хлориты зоны эпигенеза. Вообще дифракционные картины синтезированных и аутигенных хлоритов обнаруживают поразительное сходство. Сходны и серия базальных рефлексов и характер общих отражений, свидетельствующий о неупорядоченности наложения слоев в направлениях осей *a* и *b*.

Минеральный вид конечных стабильных продуктов синтеза, как уже было отмечено, не зависит от структуры исходных веществ, он определяется общим химическим составом системы, температурой и частично давлением.

Остается рассмотреть, участвует ли структура исходного минерала в формировании последовательных метастабильных фаз или и в этом случае влияние состава является преобладающим. С этой целью для синтеза были выбраны наиболее контрастные по структуре минералы: слоистые силикаты структурного типа 2:1 (монтмориллонит, сапонит) и 1:1 (каолинит), а также минерал с каркасным типом структуры — битовнит.

Наиболее доказательный ответ может быть дан после сопоставления полученных данных и результатов опытов, выполненных в тождественных условиях с расплавами исходных веществ.

Исключительный интерес должны представлять прежде всего начальные фазы, образующиеся по метакаолиниту и расплавам сапонита и монтмориллонита.

Пока же имеющиеся данные допускают двойное толкование. Можно полагать, что трехслойная монтмориллонитовая структура предрасположена в магниевой среде к преобразованию в трехслойную Mg-монтмориллонитоподобную структуру, а двухслойная каолинитовая структура более склонна к немедленному формированию двухслойной серпентиновой структуры. Иными словами, новообразованные

метастабильные фазы наследуют тип структуры исходного минерала (Франк-Каменецкий и др., 1969, 1970). Однако можно представить и иное объяснение. Новообразования возникают на контакте раствора с исходным веществом. Монтмориллонит дисперснее каолинита и богаче его по содержанию  $\text{SiO}_2$ , поэтому он способен высвободить большее количество реакционноспособного кремния, чем каолинит. А величина отношения реакционноспособных кремния и магния, по мнению ряда исследователей (Henin, 1956; Esteoul, 1965), определяет, какой из типов структур будет сформирован 1:1 или 2:1. Уместно заметить, что в гидротермальных спытах А.А. Левинсона и Р.В. Виана (Levinson, Vian, 1966), когда к системе каолинит + доломит +  $\text{H}_2\text{O}$  добавлялся кварц, при  $T = 300^\circ\text{C}$  в течение пяти дней легко синтезировался триоктаэдрический монтмориллонит.

Магний, как известно, может занимать двойное положение в структуре глинистых минералов: входить в состав октаэдров и быть в межслоевом промежутке. При взаимодействии с глиноземистыми глинистыми минералами он выступает прежде всего в роли разрушителя диоктаэдрической структуры, создавая триоктаэдрические силикаты, а затем, если силикаты трехслойные, занимает межслоевое пространство. При взаимодействии с сапонитом, где октаэдрические позиции уже заселены Mg, он начинает с создания, заселяя межслоевой промежуток. Благодаря этим свойствам магния поле метастабильных фаз в реакциях с растворами Mg может быть шире, чем с растворами K и Na.

В наших опытах взаимодействие с Mg всегда начиналось с образования триоктаэдрической структуры. Ряд авторов (Caillere, 1949; Slaughter, Milne, 1960) полагает, что возможно формирование бруситового слоя в межслоевом промежутке монтмориллонитов без изменения диоктаэдрического трехслойного пакета.

Кроме высокого содержания кремния, другой существенной причиной образования метастабильных, в данном случае монтмориллонит-хлоритовых, фаз при реакциях является наличие в исходных минералах неструктурных для рассматриваемой хлорит-серпентиновой системы катионов типа Ca, Na, K.

Результаты, полученные Ж. Эстеулем (Esteoull, 1965) в экспериментах с гелями, показывают, что и в случае поликомпонентных растворов, когда, кроме Mg, в сопоставимых количествах присутствуют щелочные и щелочноземельные катионы Na, Ca, K воздействие Mg все же остается превосходящим, и в конечном счете формируются те же самые равновесные минералы, что и в чисто магниевой среде. Но в этом случае синтез проходит с образованием метастабильных фаз, равновесие достигается медленнее, а кристалличность продуктов хуже. Когда исходные минералы содержат в своем составе Ca, Na, эти элементы в процессе реакции переходят в раствор, который становится поликомпонентным, причем в тех участках, где происходит разрушение минералов, временно создаются повышенные концентрации этих катионов; это сдерживает внедрение Mg в межслоевой промежуток. По-видимому, прежде всего этим следует объяснить сравнительно продолжительное существование метастабильных фаз в опытах с битовнитом (15% CaO в составе) и быстрое достижение равновесия в опытах с каолинитом (сумма CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  практически равна нулю), а также наилучшую кристалличность серпентинов, развивающихся по каолиниту.

Абсолютное количество Mg в использованных при синтезе растворах (13%-ной  $\text{MgCl}_2$ ) в несколько раз превосходило количество Si и Al в твердой фазе, поэтому экспериментальные условия можно считать эквивалентными открытой системе, обеспечивающей снабжение Mg в количестве, достаточном для достижения равновесия. При дефиците Mg, если синтез проходит с образованием метастабильных фаз, в зависимости от того, на какой стадии он будет остановлен, конечными продуктами будут либо смеси стабильных и метастабильных минералов, либо только метастабильных. С системой, объединенной магнием, они останутся в равновесии.

Поэтому в природе могут быть встречены и нередко действительно обнаруживаются совместно стабильные и метастабильные минералы, в частности известны

ассоциации аутигенных постдиагенетических хлорита и серпентина (Шилин, 1970). Однако интерпретация такого хлорита как продукта изменения серпентина, предлагаемая некоторыми авторами (Ушатинский, 1969), недопустима. В свете изложенного экспериментального материала генетические связи между аутигенными хлоритом и серпентином в зоне эпигенеза обратны тем, что установлены для метаморфических пород. Некоторое присутствие  $Fe^{2+}$  в природных серпентинах и хлоритах, согласно Б.В. Нельсону и Р.Рою (Nelson, Roy, 1958), не может изменить этой зависимости.

Выявленные последовательные этапы изменения аломосиликатов в магнито-вой среде и высказанные соображения об относительной стабильности минеральных разновидностей, сформировавшихся в ходе синтеза, приложимы к природным процессам, протекающим при умеренных температурах (не выше  $400^{\circ}C$ ) и давлениях. Экспериментально доказана возможность реакций и при достаточно низких температурах – около  $200^{\circ}C$ . Это позволяет считать, что в природе, где время является существенным фактором, они могут идти и при более низких температурах.

Для процессов, протекающих при более высоких температурах, в области стабильности иных минеральных фаз, последовательный ряд метастабильных продуктов может быть другим, в частности при определенных давлениях становится вероятным формирование упорядоченных смешанослойных минералов типа корренсита, что и было зафиксировано Ж.Виаром и Г.Сабатье (1969). К тому же при высоких температурах следует учитывать возможность активного участия в реакциях и катионов K, Na, Ca. Для рассмотренной химической системы температурная граница, вероятно, не выше  $400^{\circ}C$ .

Автор благодарит сотрудника ИГЕМ АН СССР А.П. Никитину за предоставление сапонита.

#### Литература

- Виар Ж., Сабатье Г. Экспериментальное воспроизведение глин и офитов кейпера. – В кн. "Проблемы петрологии и генетической минералогии", т. 1. М., "Наука", 1969.
- Ушатинский И.Н. Особенности минералогии глинистого материала продуктивных отложений Западно-Сибирской низменности в связи с их нефтегазоносностью. – Нефть и газ Тюмени, вып. 2, 1969.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит + хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. – В сб. "Проблемы петрологии и генетической минералогии", т. 1, М., "Наука", 1969.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Гидротермальный синтез смешанослойных образований в системах каолинит + хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. – В сб. "Глины, их минералогия, свойства и практическое значение". М., "Наука", 1970.
- Шилин А.В. Закономерности распространения и изменения глинистых минералов в нефтегазоносных отложениях терригенного девона Волгоградского Правобережья. Автореф. канд. дисс. Харьков, 1970.
- Caillere S., Henin S. Experimental formation of chlorites from montmorillonite. – Mineral. Mag., 1949, v. 28.
- Esteoule J. Evolution des gels alumino-siliciques en presence de solutions magnesiennes et salines concentrees. Thesis. Paris, 1965.
- Gillery F. The X-ray study of synthetic Mg-Al serpentines and chlorites. – Amer. Mineralogist, 1959, v. 44.
- Henin S. Synthesis of clay minerals at low temperatures. – Clays and Clay Minerals, 1956, v. 4, 54–60.
- Levinson A.A., Vian R.W. The hydrothermal synthesis of montmorillonites group minerals from kaolinite, quartz and various carbonates. – Amer. Mineralogist, 1966, v. 51.
- Nelson B.W., Roy R. Synthesis of the chlorites and their structural and chemical constitution. – Amer. Mineralogist, 1958, v. 43.
- Roy D.M., Roy R. Experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. – Amer. Mineralogist, 1954, v. 39.
- Slaughter M., Milne J.H. The formation of chlorite-like structures from montmorillonite. – Clay and Clay Minerals, 1960, v. 7.

- Yoder H.S. The  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  system and related metamorphic facies. — Amer. J. Sci. Bowen volume, 1952.
- Yocell R.F. An electrolytic method for producing chlorite-like substances from montmorillonite. — Clay Minerals Bull., 1960, v. 4.

**А. Н. ТОМАШЕНКО, В. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ, Н. В. КОТОВ**

## **ЭПИГЕНЕТИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ И КООРДИНАЦИОННОЕ ПОЛОЖЕНИЕ Al В ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ МИНЕРАЛАХ ГЛИН**

Зональность направленного изменения диоктаэдрических глинистых минералов в настоящее время хорошо изучена для многих регионов (Логвиненко, 1968; Коссовская, Шутов, 1971; Карпова, 1972). Выделены главнейшие семейства терригенных пород, которые характеризуются свойственным им набором минералов и определенной последовательностью их изменения. Однако в этих работах недостаточное внимание уделялось поведению алюминия. Последний благодаря своей химической амфотерности и небольшой величине ионного радиуса занимает в структурах как октаэдрические позиции, характерные для металлов типа Mg и Fe, так и тетраэдрические, обычно занятые кремнием. С точки зрения изменения координированности Al преобразование минералов главнейших семейств пород терригенных толщ существенно различно. Для кварц-каолиновых пород шестерная координация Al в ряду каолинит — пирофиллит сохраняется на всех этапах эпигенеза — метагенеза. Для литокластов и кислых аркозов прослежен постепенный переход катионов Al из шестерной координации в четверную в стадийном ряду: каолинит — монтмориллонит — смешанослойные минералы — слюда — монтмориллонит — гидрослюды — слюды — полевые шпаты. Для основных аркозов и глаувакк, особенно при изменении туфогенного материала, цеолиты, т.е. фазы, содержащие Al только в тетраэдрах, проявляются уже на начальных этапах эпигенеза.

Важной особенностью эпигенетических процессов является широкое участие в них минерализованных растворов, для которых также прослежена региональная зональность с последовательно нарастающей минерализацией и переходом от гидрокарбонатных к сульфатным и хлоридным растворам (Шербаков, 1968).

Выявление связей процессов минералообразования с составом растворов требует выбора такого кристаллохимического параметра, который зависел бы главным образом от характера гидротермальных сред и, следовательно, мог бы являться индикатором палеогидрохимических условий.

Проследим на конкретном экспериментальном материале, что может дать в этом отношении координированность Al. Следует отметить, что для ускорения процессов эксперименты проводились при завышенных температурах и поэтому условия моделирования не строго соответствуют тем условиям, которые наблюдаются в природе. Однако в этих экспериментах наиболее четко обнаруживается воздействие изучаемых факторов, которые в природе трудно выявить из-за большого многообразия изменяющихся параметров. Главными минерализующими компонентами растворов при гидротермальной переработке диоктаэдрических глинистых минералов в большинстве случаев являются катионы K, Na, Ca и анионы  $CO_3$ ,  $SO_4$ , Cl. Рассмотрим на примере преобразования каолинита, который часто встречается в неизмененных терригенных породах, специфику воздействия этих ионов. На рис. 1 приведены дифрактограммы продуктов преобразования каолинита в хлоридных растворах K, Na и Ca одинаковой концентрации при  $T=500^\circ C$ ,  $P=1000$  кг/см<sup>2</sup> в опытах длительностью 22 часа. Слоистые новообразования представлены: слюдой в присутствии KCl; неупорядоченной смешанослойной фазой слюда — монтмориллонит в



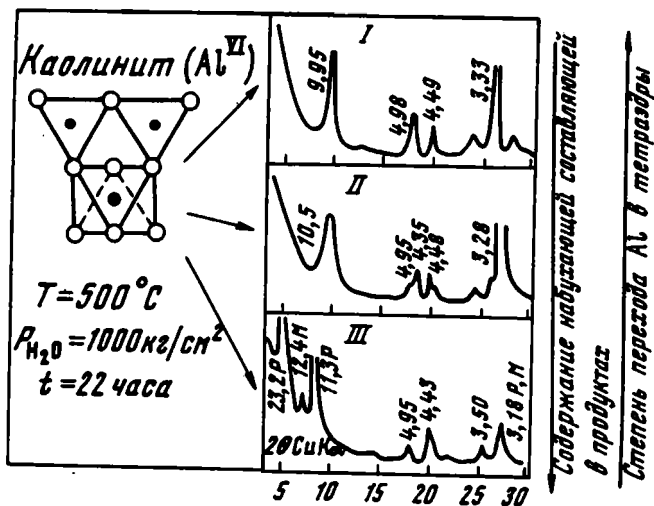


Рис. 1. Влияние главнейших катионов на характер преобразования каолинита в хлоридных гидротермальных средах

I - KCl (К-слюда);  
 II - NaCl (Na-слюда - монтмориллонит); III - CaCl<sub>2</sub> (ректорит, монтмориллонит)

присутствии NaCl; Ca-ректором и самостоятельной бейделлитовой фазой в присутствии CaCl<sub>2</sub>.<sup>1</sup> Закономерным в этих опытах является увеличение набухающей компоненты в продуктах в ряду от К к Са. В противоположном направлении соответственно увеличивается тетраэдрический заряд, т.е. степень перехода Al в тетраэдры.

Влияние анионов на процесс минералообразования можно проследить в экспериментах с фиксированным катионом. Исходный каолинит был обработан при той же температуре 500°C и давлении 1000 кг/см<sup>2</sup> в течение 22-х часов в калий-хлоридной, сульфатной и карбонатной средах одинаковой концентрации (рис. 2). Во всех случаях новообразованной слоистой фазой является калиевая слюда, но в хлоридной среде она представлена мономинерально, в сульфатной - совместно с калсилитом, а в карбонатной - совместно с калсилитом и лейцитом. Удобной для сравнения продуктов характеристикой и в данном случае является изменение координационного положения Al. Действительно, при переходе от хлоридных к сульфатным и далее к карбонатным растворам в продуктах увеличивается содержание каркасных алюмосиликатов (Al<sup>IV</sup>). Соответственно в этом же ряду возрастает степень перехода Al в тетраэдрическую координацию. Весьма интересным является воздействие сульфатного иона.

В этих опытах одновременно моделировался переход от окислительной обстановки к восстановительной. Из-за усиления электрохимических процессов при повышенных температурах сульфатный ион восстанавливался до сульфидного и интенсивное формирование каркасных алюмосиликатов определялось именно этим переходом.

В приведенных экспериментах степень перехода Al в тетраэдры, как легко заметить, следовала за увеличением щелочности гидротермальных растворов, pH которых вследствие частичного гидролиза определяется относительной силой кислоты и основания, образующих данную соль (Глинка, 1965). В опытах с фиксированным анионом степень перехода Al в тетраэдры возрастала с увеличением силы основания от Са к Na и к К, а в опытах с фиксированным катионом - с уменьшением силы кислоты от соляной к серной и угольной. В сульфатной среде переход от окислительной обстановки к восстановительной является также переходом от нейтральной - кислой среды к щелочной, так

<sup>1</sup> При сопоставлении продуктов преобразования каолинита в присутствии CaCl<sub>2</sub> необходимо учитывать двухосновность Са.

как сероводородная кислота является очень слабой, и ее растворимые соли из-за гидролиза дают щелочную реакцию, как и соли угольной кислоты. Резкое увеличение щелочности и приводило к появлению каркасных алюмосиликатов. Причиной такого поведения Al является его амфотерность. В щелочных растворах он проявляет свои кислотные свойства и является комплексообразователем с координационно ненасыщенными связями алюминат-иона и характерной четверной координацией, а в кислых – свойства основания с типичной для него шестерной координацией. Таким образом, общим аспектом воздействия различных гидротермальных минерализующих растворов на диоктаэдрические глинистые минералы может являться их кислотность – щелочность, которая фиксируется изменением координационного положения Al в новообразованных структурах.

Увеличение содержания щелочных катионов в растворах также способствует переходу Al в четверную координацию, так как вхождение их в структуру требует компенсации заряда. Естественно, возникает вопрос об относительной значимости этих факторов. Насколько сильным может оказаться воздействие кислотности – щелочности иллюстрирует следующая серия экспериментов. Рентгеноаморфные Al:Si (1:3) гели были обработаны гидротермальными растворами, содержащими одинаковый эквивалент Na, но различающимися своей щелочностью, при  $T=450^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1000 \text{ кг/см}^2$ , в течение трех суток. В кислой NaCl+HCl (pH=2-5) среде формировались пирофиллит и гидральсит – фазы, содержащие Al только в октаэдрах и не содержащие щелочей в структуре. В нейтральной NaCl-среде продуктами были гидральсит и смешанослойная фаза типа пирофиллит – бейделлит, которая содержит Al в шестерной и четверной координациях и обменный Na. В щелочной среде формировались каркасные алюмосиликаты: нефелин, нозеан и канкринит, имеющие Al только в тетраэдрах и сильно обогащенные Na. В данных экспериментах щелочность среды контролирует не только координационное положение Al, но и определяет через него вхождение щелочей в структуру, т.е. проявляется ведущее значение кислотности – щелочности. Этот вывод подтверждается и другими исследованиями. Например, температура преобразований каолинит – мусковит – полевошпат оп-

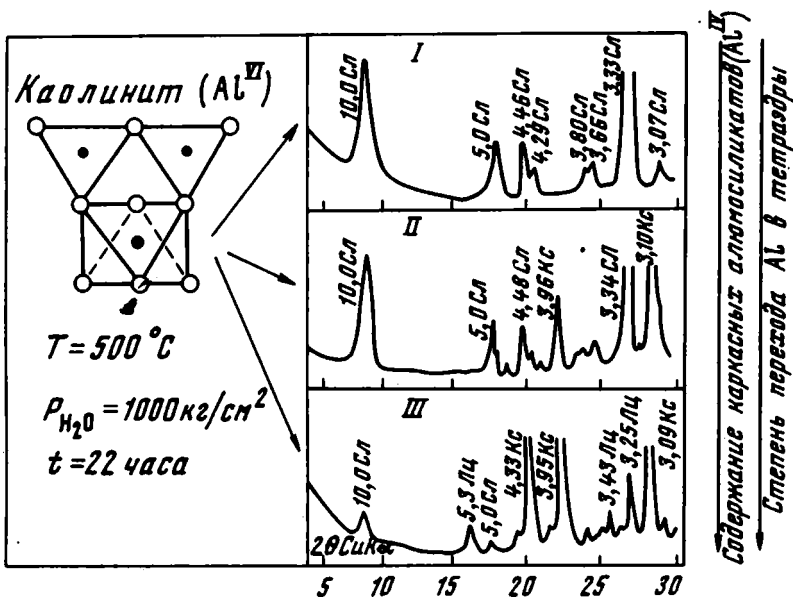


Рис. 2. Влияние главнейших анионов на характер преобразования каолинита при фиксированном катионе (К) в гидротермальных средах

I - KCl (К-слюда); II -  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (К-слюда > калсилит); III -  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (калсилит, лейцит > К-слюда)

ределяется отношением  $[K^+]/[H^+]$  в растворе, а реальные изменения концентрации водородных ионов (рН) в природных обстановках варьируют в пределах, на несколько порядков превышающих реальные изменения концентраций природных растворов.

При рассмотрении природных процессов необходимо также учитывать различные механизмы формирования минералов. Для трансформационных преобразований, когда наследуются трехмерные элементы структуры исходных фаз, координационное положение Al менее подвержено изменению, так как диффузия его в твердой фазе происходит более медленно. Примером служит постепенный переход Al в тетраэдры при стадийном, через серию смешанослойных фаз, преобразовании монтмориллонита в гидрослуду (Гойло, 1970; Шутов и др., 1971). В случае синтеза из растворов или коллоидов координация Al предопределяется строющими единицами, образующимися в растворе, и новообразованные глинистые минералы быстрее реагируют на эти изменения. В результате совместного действия обоих механизмов появляются неравновесные ассоциации, которые широко распространены в эпигенетических условиях.

В заключение кратко остановимся на влиянии температуры и давления. Из экспериментов следует, что увеличение давления благоприятно для шестерной координации Al, а увеличение температуры, наоборот, способствует переходу Al в четверную координацию. Объясняется такое воздействие многими причинами, но для нас важным является то, что знаки этих воздействий противоположны и при одновременном возрастании температуры и давления значительно нивелируют друг друга. Например, при одинаково высоких  $P-T$  параметрах, но при различном химизме среды формируются и пиррофиллит ( $Al^{VI}$ ), и мусковит ( $Al^{VI} + Al^{IV}$ ), и полевошпат ( $Al^{IV}$ ).

Таким образом, координация Al в диоктаэдрических минералах глини определяется главным образом характером гидротермальных сред, в первую очередь их кислотностью – щелочностью, и поэтому может являться индикатором палеогидрохимических условий. Кроме того, использование этого важного кристаллохимического параметра позволяет с единых позиций рассматривать направленность воздействия различных минерализующих растворов на минералогические преобразования.

## Литература

- Глинка Н.Л. Общая химия. М.–Л., "Химия", 1965.
- Гойло Э.А. Рентгеновские исследования трансформационных превращений каолинита, метagalлуазита и монтмориллонита при повышенных температурах и давлениях в растворах хлоридов K, Na, Ca и Mg. Автореф. канд. дисс. Л., 1970.
- Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М., "Недра", 1972.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Проблема эпигенеза. В кн. – "Эпигенез и его минеральные индикаторы". М., "Наука", 1971.
- Логвиненко Н.В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., "Наука", 1968.
- Шутов В.Д., Дриц В.А., Сахаров Б.А. Динамика преобразования монтмориллонита в гидрослуду при региональном эпигенезе. В кн. – Эпигенез и его минеральные индикаторы". М., "Наука", 1971.
- Шербатов А.В. Геохимия термальных вод. М., "Наука", 1968.

Э. А. ГОЙЛО

## ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕННОСТИ – РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ ПРИ ПРОГРЕССИВНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЯХ КАОЛИНИТА И МОНТМОРИЛЛОНИТА

Реакции веществ, проходящие в твердом состоянии, условно разделяют на гомоморфные и гетероморфные, соответственно с образованием или отсутствием определенных метрических связей в трансформирующихся структурах (Вер-

nal, 1960). Для гомоморфных трансформаций выделяют две степени структурного подобия: трехмерное (топотаксия) и двумерное (эпитаксия). На распространенность топотаксических реакций в природе указывал еще В.И. Вернадский (Вернадский, Курбатов, 1937) при изучении псевдоморфоз в минеральных ассоциациях. Выдвинутая им идея "каолинового ядра" позволила подойти к объяснению процессов преобразования аломосиликатов при выветривании и метаморфизме. Однако следует отметить, что не любые псевдоморфозы или эпитаксические срастания характеризуют трансформационность процесса. Изучение последнего стало возможным только после применения дифракционных методов, в частности рентгеноструктурного анализа, позволившего установить закономерности гомоморфных реакций в металлах, неорганических и органических искусственных соединениях, минералах и пр. (Taylor a. o., 1950; Brindley a. o., 1957; Bernal, 1960; Glasser a. o., 1962; Bernal, McKay, 1965).

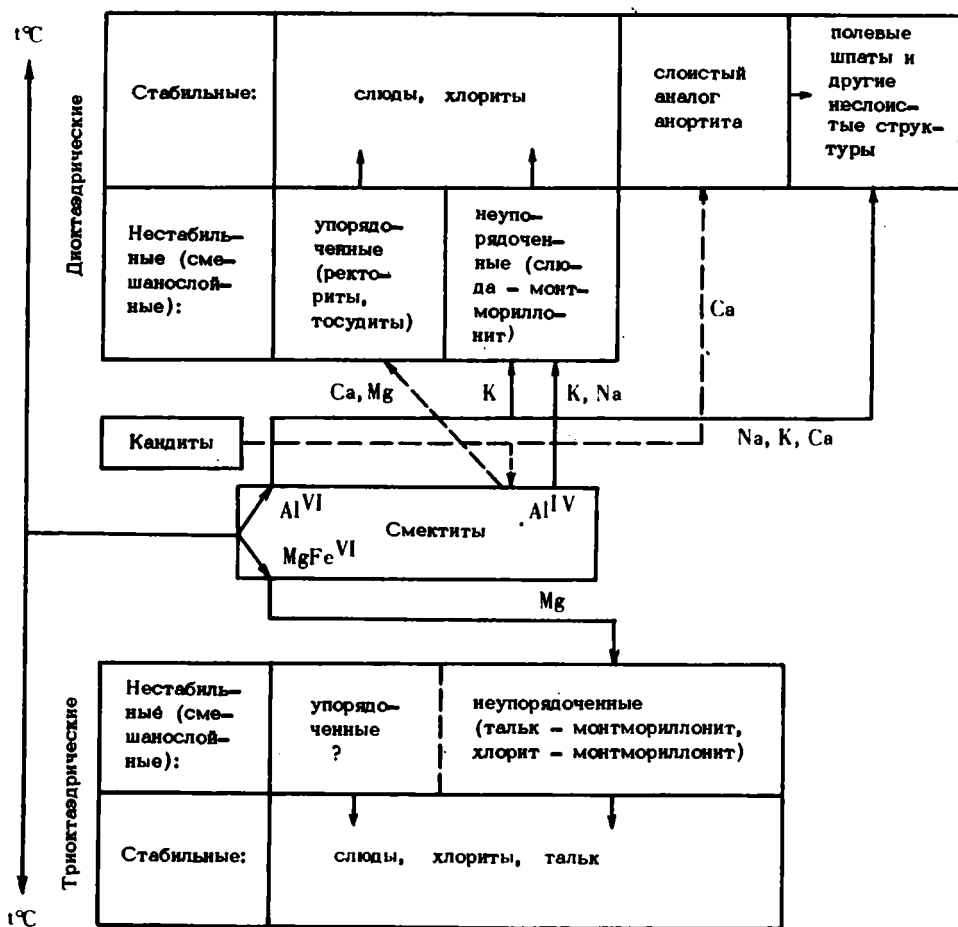
Образование и преобразование глин обычно сопровождается сменой физико-химических факторов, часто противоположных по воздействию на кристаллические объекты. Так, окислительная обстановка при выветривании переходит в восстановительную при диагенезе и эпигенезе осадочных пород; стрессовое давление с увеличением глубины погружения заменяется гидростатическим; происходит изменение в химизме поровых растворов. Это, наряду с особенностями строения глинистых минералов, является причиной существования в них различных дефектных структур и переходных форм, относящихся к процессам упорядоченности - разупорядоченности (Lucas, 1962; Звягин, 1964; Коссовская, 1966; Дриш, 1966; Милло, 1968). Условно их можно свести к упорядоченности переслаивания химически однородных и неоднородных слоев и упорядоченности атомов в слоях.

Упорядоченность переслаивания химически однородных слоев связана с проблемой полнотипии, где структурный контроль, управляющий определенной ориентационной последовательностью сеток, в результате ослабления связи между пакетами способствует нарушению их чередования в плоскости базиса. Упорядоченность переслаивания химически неоднородных слоев проявлена в смешанослойных образованиях и специфична для глинистых минералов, лишь в последнее время в сульфидных системах отмечены аналогичные им гибридные постройки. Упорядоченность атомов в слоях - одна из наиболее тонких структурных характеристик слоистых силикатов - может быть изучена главным образом на хорошо окристаллизованных разностях.

При изменении условий образования и преобразования глинистых минералов процессы структурной упорядоченности, как правило, выступают связующим звеном между кристаллохимическими особенностями их строения и внешней средой. В этой связи оказывается особенно перспективным использовать критерии структурной упорядоченности в качестве типоморфных признаков минералообразования для характеристики трансформационных реакций.

В настоящей работе рассматривается модель трансформационных реакций каолинита, монтмориллонита, бейделлита при  $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ ,  $t = 200-$

$500^\circ$ , за 3-70 часов, с добавками хлоридов K, Na, Ca, Mg и возможность ее приложения к эпигенезу, начальному метаморфизму и гидротермальному изменению осадочных пород. Пути трансформационных преобразований диоктаэдрических минералов глин, фактический материал по которым опубликован (Франк-Каменецкий и др., 1969, 1970, 1971; Гойло, 1970, 1971) приведены на схеме. На ней отчетливо выявлена особая роль набухающих трехэтажных построек, как промежуточных метастабильных фаз, а также то, что характер конечных продуктов в условиях опытов существенно зависит от состава исходного материала и типа добавок минерализаторов. Отметим главное обстоятельство, установленное при изучении экспериментальных трансформаций каолинита, монтмориллонита и бейделлита, - это их стадийное преобразование, реализующееся в последовательном изменении как степени структурной преобладности, так и структурной упорядоченности реагирующих фаз. Например, для ре-



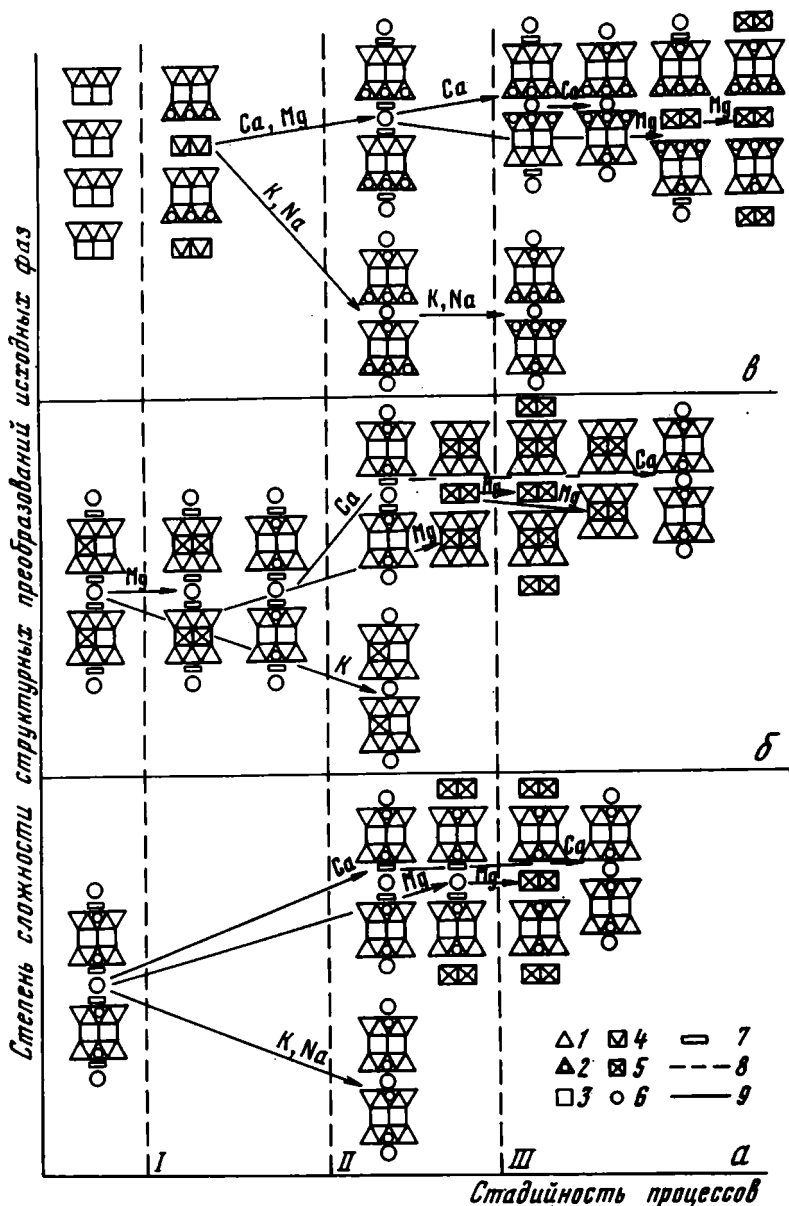
акций с участием минералов каолинитовой группы можно выделить три этапа стадийности (рисунок).

Первый этап отвечает типично топотаксическим преобразованиям, проходящим псевдоморфно, с максимальной преемственностью черт исходных структур. Здесь при повышенных давлениях и температуре доминируют диффузионные процессы миграции атомов H, Si, Al, приводящие к образованию промежуточной бейделлитовой постройки.

Второй этап характеризуется интенсивным обменом лабильной структуры с внешней средой: выносом из структуры комплексов Al, Si и вхождением в нее обменные позиции крупных катионов. Последние деформируют промежуточную постройку по с\*, с силой, обратно пропорциональной энергии ближней гидратации межслоевых катионов, и сжимают ее примерно на 30% для добавок K и Na (Франк-Каменецкий и др., 1970). При этом сохраняется двумерное подобие структур с частичным пространственным закреплением сеток, что отражается в преемственности политипии – одной из характерных черт этого типа трансформации. Так, у каолинита предварительная разупорядоченность слоев от 1Tk к Md приводит к образованию соосности смежных петель тетраэдрических сеток в трехэтажных постройках, что способствует сnitzу слюд модификации 1M. В то же время в трансформированных трехэтажных постройках по диккиту и нахиту центры смежных дитригональных петель смещены в плоскости базиса, а их совмещение при переходе в слюды наиболее легко реализуется

разворотом каждого второго пакета с образованием модификации  $2M_1$  (по разупорядоченному метagalлузиту образуется слюда Md). В Ca, Mg средах на этом этапе образуются моновонные бейделлиты.

Третий этап включает трехмерную переориентацию уже сформированных ранее трехэтажных пакетов и проходит, вероятно, в процессе перекристаллизации при ограниченном обмене со средой. Характерной особенностью этапа является отсутствие псевдоморфоз и широкое развитие хорошо окристаллизованных слюд или упорядоченных смешанослойных фаз.



Этапы прогрессивных трансформаций бейделлита (а), монтмориллонита (б), каолинита (в)

1 - Si-тетраэдр; 2 - Al,Si-тетраэдр; 3 - Al-октаэдр; 4 - дефектный Al-октаэдр; 5 - Mg-октаэдр; 6 - межслоевые катионы; 7 - межслоевая вода; 8 - условные границы этапов стадийности; 9 - структурные переходы для конкретных добавок в нейтральных хлоридных средах

Конечно, количество отмеченных этапов стадийности и степень сложности структурных перестроек для исходных фаз уменьшаются от каолинита к монтмориллониту и далее к бейделлиту. Соответственно, согласно экспериментальным данным (Франк-Каменецкий и др., 1969, 1970, 1971; Гойло, 1970, 1971), уменьшается и энергия, затрачиваемая на эти преобразования, что предполагает такую же вертикальную зональность данных процессов в природе с увеличением степени метаморфизма и гидротермального изменения осадочных пород (см. рисунок). Однако при интенсивной перекристаллизации продуктов, образуемых по различным исходным фазам, их конечные структуры (например, при синтезе слюд, смешанослойных фаз и пр.) могут быть практически неразличимы в результате полного отсутствия гомоморфных взаимоотношений (топотаксии, эпитаكсии, политапии и пр.). Тем не менее, несмотря на отсутствие в новообразованиях явных типоморфных критериев, свидетельствующих о трансформационности процесса, в них могут существовать скрытые признаки, которые не устанавливаются обычным фазовым или структурным анализом. Одна из таких наследственных информации может быть связана с распределением атомов Si и Al в тетраэдрах, причем вследствие их наиболее прочных связей в структурах силикатов эта информация при преобразованиях структур будет сохраняться наиболее долго. В этой связи с позиций механизма твердофазовых реакций рассмотрим подробнее образование в опытах слюд и смешанослойных фаз по различным исходным материалам: бейделлиту, монтмориллониту и каолиниту (см. рисунок).

Низкие температуры (до  $200-250^{\circ}$ ) перехода бейделлита в слюды (с добавками K, Na) или смешанослойные фазы (с Ca, Mg) в отличие от синтеза аналогичных фаз по монтмориллониту ( $\sim 300^{\circ}$ ) и каолиниту ( $\sim 350^{\circ}$ ) указывают на наибольшую структурную близость бейделлита к образуемым по нему фазам. Действительно, тетраэдрический заряд в трехэтажной постройке бейделлита уже имеется, а заполнение межслоевых позиций крупными катионами приводит лишь к фиксации пакетов с гетерогенным сжатием для добавок Ca и Mg или гомогенным – для катионов K и Na.

Механизм образования регулярных смешанослойных фаз по аналогии с распределением зарядов на пластинах диэлектрика в данном случае может быть объяснен локализацией преимущественно отрицательных и положительных зарядов на поверхности слоев из-за влияния сильно поляризующих межслоевых катионов, таких как Ca и Mg, в отличие от K и Na. Важно отметить, что этот механизм не работает для типичных монтмориллонитов, где заряд концентрируется в октаэдрических сетках, расположенных в центральной части слоев, вследствие чего вложение обменных катионов в межслоевые позиции не вызывает заметной полярности элементарных пакетов. Так, прежде чем монтмориллонит с добавкой Ca перейдет в смешанослойную фазу, аналогично бейделлиту, он предварительно распадается на конечные ди- и триоктаэдрические члены. Только после перераспределения концентрации заряда к поверхности слоев диоктаэдрический компонент частично переходит в смешанослойную фазу, а частично разрушается с образованием полевых шпатов. Гидрослюдизация монтмориллонита в присутствии ионов K идет через непрерывный спектр смешанослойных фаз с сохранением ди- и триоктаэдричности исходной структуры (Гойло, 1970, 1971). Ясно, что гидрослюды, образованные трансформационно по бейделлиту и монтмориллониту, наследуя кристаллохимические особенности исходных фаз, должны различаться по строению. Определение для них концентрации и величины заряда, а также состава тетраэдрических и октаэдрических сеток может способствовать установлению их генезиса.

Иначе образуются аналогичные фазы по каолиновым минералам, для которых более высокая температура реакций прежде всего указывает на более сложную структурную перестройку двухэтажной фазы в трехэтажную. При этом геометрический анализ трансформации двухэтажной структуры в промежуточную трехэтажную показывает, что во вновь образованном слое одна кремнекис-

лородная сетка тетраэдров наследуется полностью, другая же формируется при миграции кремния и более подвержена его замещениям на алюминий, тем самым предопределяя асимметрию заряда бейделлитовой фазы и способствуя синтезу смешанослойных фаз (см. рисунок). Косвенным подтверждением структурной неоднородности промежуточной фазы является также преобразование каолинита через бейделлит в упорядоченную смешанослойную фазу типа монтмориллонит – пирофиллит 1:1 только под давлением паров воды без добавок солей (Вяхирев и др., 1965; Вяхирев, 1969).

Возможно, что асимметрия заряда во вновь синтезированном бейделлите при добавках Са и Mg в процессе перекристаллизации приводит к возникновению упорядоченных смешанослойных фаз. Добавки К и Na в меньшей степени способствуют проявлению первичной неоднородности, поскольку они могут сжимать необратимо монтмориллонитовые пакеты даже с незначительным тетраэдрическим зарядом, тем самым нивелируя тонкие структурные различия в промежуточной бейделлитовой постройке. Однако гидрослоды, развивающиеся по каолинитам, также должны нести отпечаток асимметрии заряда. Интересны в связи с этим эксперименты Т.Судо с коллегами (Sudo, Ueda, 1966; Katsutoshi, Sudo, 1968; Tomita, Sudo, 1968), которые термической и химической обработкой перевели гидрослоду мусковитового состава в упорядоченную смешанослойную фазу слюда – монтмориллонит 1:1. Примечательно, что исходная природная слюда была осадочного происхождения. Это наряду с данными по гомогенной дегидратации обычных диоктаэдрических мусковитов (Rosengvist, 1963), казалось бы, противоречащими описанным выше данным, вероятно, указывает на различие в условиях генезиса слюд, образовавшихся либо трансформационным путем, либо в результате синтеза из неорганизованных в структуре элементов.

Таким образом, для рассмотренных трансформаций бейделлита, монтмориллонита и каолинита в гидрослоды и смешанослойные фазы отмечаются различные механизмы переходов, связанные как с особенностями их структурной перестройки, так и со спецификой вводимых катионов. Можно полагать, что первопричиной смешанослойности для реакций с участием трехэтажных фаз является активность среды, а при трансформациях двухэтажных построек – инертность структурного каркаса. В свою очередь учет преемственности структурных черт при трансформациях глин и установление для них комплекса структурных критериев упорядоченности – разупорядоченности должны строго относиться к определенным этапам стадийности; это позволит восстановить механизмы их образования и различить новообразования по генетическим признакам.

#### Литература

- Вернадский В.И., Курбатов С.М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. М., Изд-во ОНТИ НКТП, 1937.
- Вяхирев Н.П. Рентгеновское изучение некоторых минералов глин и продуктов их замещения. Автореферат канд. дисс. Тбилиси, 1969.
- Вяхирев Н.П., Гогшвили В.Г., Мдивнишвили О.М. Структурное и физико-химическое изучение продуктов гидротермальной обработки каолинита. – Труды Кавказск. ин-та мин. сырья, серия технологическая, 1965, вып. VI.
- Гойло Э.А. Рентгеновские исследования трансформационных превращений каолинита, метагаллуазита и монтмориллонита при повышенных температурах, давлении и в растворах хлоридов К, Na, Са, Mg. Автореф. канд. дисс. Л., 1970.
- Гойло Э.А. Особенности преобразования диоктаэдрического монтмориллонита в гидротермальных хлоридных К, Na, Са, Mg-средах. Материалы IX пленума Всес. комисс. по изуч. и пользе глин. Минск, 1971.
- Дриц В.А. О некоторых структурных особенностях слоистых минералов с большим периодом повторяемости. В кн.: Физические методы исследования осадочных пород. М., "Наука", 1966.
- Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., "Наука", 1964.



- Коссовская А.Г. Типизация и генетическое значение смешанослойных минералов глин. — В кн.: Физические методы исследования осадочных пород. М., 1966.
- Милло Ж. Геология глин. М., ИЛ, 1968.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит+хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии, т. 1. М., "Наука", 1969.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Гидротермальный синтез смешанослойных образований в системах каолинит+хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. — В сб.: Глины, их минералогия, свойства и практическое значение. М., "Наука", 1970.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Шитов В.А., Гойло Э.А. О некоторых особенностях трансформационного превращения минералов каолиновой группы при их обработке гидротермальными минерализованными средами. — В кн.: Экспериментальное исследование минералообразования. М., "Наука", 1971.
- Bernal J.D. On topotaxy. — Schweiz. Arch., 1960, N 2.
- Bernal J.D., McKay A. Topotaxy. Tshermarks mineral und petrogr. Mitt., 3 Folge, 1965, Bd.10, H. 1-4.
- Brindley G.W., Oughton B.M., Jouell R.F. The crystal structure of amesite and its thermal decomposition. — Acta crystallogr., 1957, v. 4.
- Dent Glasser L.S., Glasser F.P., Taylor H.F.W. Topotactic reactions in inorganic oxy-compounds. — Quart. Revs Chem. Soc., 1962, v. 16, N 4.
- Katsutoshi T., Sudo T. Conversion of mica into an interstratified mineral. — Fac. Sci. Kagoshima univ., 1968.
- Lucas J. La transformation des minéraux argileuse dans la sedimentation. Etudes sur les argiles du Trias. — Mem Serv. Carte geol. Alsace et Lorraine, 1962, N 23.
- Taylor H.F.W., Bessey G.E. Review of hydrothermal reactions in the system lime-silica-water. — Mag. Concrete Res., 1950, N 4.
- Tomita K., Sudo T. Interstratified structure forened from a preheated mica by acid treatments. — Nature, 1968, v. 217, N 5133.
- Rosenqvist I.Th. Studies in position and hydrous micas. Clays and clay minerals, 1963, v. 13.
- Sudo T., Ueda S. Synthesis of an interstratified mineral from micas. — Nature, 1966, v. 211, N 5056, 1394.

# КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ С ЦЕПОЧЕЧНОЙ И КАРКАСНОЙ СТРУКТУРАМИ

## СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ И ВОПРОСЫ ИХ ГЕНЕЗИСА

И. М. СИМАНОВИЧ

### ЭВОЛЮЦИЯ ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБЛОМОЧНОГО КВАРЦА В ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

В настоящей работе рассматривается роль обломочного кварца как индикатора процессов постседиментационного преобразования осадочных пород.

Несмотря на то, что кварц является важнейшим породообразующим минералом обширной группы обломочных пород, его типоморфные свойства и их видоизменение в постседиментационных процессах изучены очень мало.

Между тем последние успехи в кристаллографических исследованиях кварца, обусловленные в значительной степени развитием теории дефектов в кристаллах, позволяют ожидать значительную изменчивость типоморфных свойств этого минерала в ходе геологических процессов. Выявление роли обломочного кварца как индикатора постседиментационных преобразований тормозилось отсутствием фундаментальных исследований типоморфных особенностей "исходного материала" — обломочного кварца неизменных (рыхлых) песчаных пород. Это побудило нас изучить оптически определяемые типоморфные особенности обломочного кварца: структурные дефекты, включения минералов и минералообразующей среды.

В результате была обоснована классификация оптически определяемых структурных дефектов обломочного кварца (Симанович, 1968б). Выделены следующие типы и разновидности структурных дефектов: мозаичность изометрично-полигональная (МИП), мозаичность грануляционная (МГ), мозаичность с изрезанными, лапчатыми контурами индивидов (МИЛК), блочность неправильная (БН), блочность линейная (БЛ), блочность брусковидная (ББ), волнистое угасание облачное (ВУО), волнистое угасание фронтальное (ВУФ), волнистое угасание прерывистое (ВУП), пластическая деформация (ПД), обломки кварца без дефектов (БД).

При изучении включений минералообразующей среды (ВМС) в обломочном кварце основное внимание уделялось таким их типоморфным признакам, как форма, размеры, фазовый состав и насыщенность ими обломочных зерен.

Проведено статистическое изучение оптически определяемых типоморфных признаков кварца более ста эталонных образцов коллекции кварцсодержащих горных пород (Симанович, Ивенсен, 1972). Установлено, что кварц каждого из изученных генетических типов характеризуется определенным набором типоморфных признаков (таблица). Данные, приведенные в таблице, можно использовать для качественной интерпретации ассоциаций кварцевых зерен, слагающих песчаные породы. Действительно, по нашим данным, образцы неизмененных кварцевых песчаных пород различного генезиса несколько различаются по частотам встречаемости вышеуказанных типоморфных признаков в обломочном кварце. Тем не менее в любой слабо измененной кварцевой песчаной породе можно встретить зерна с очень разнообразными структурными дефектами, а также типами минеральных включений и включений минералообразующей среды. Другими словами, для зрелой песчаной породы, состоящей из смеси кварцевых обломочных зерен различного генезиса, характерно неупорядоченное распределение типоморфных признаков, но с некоторой тенденцией преобразования тех или иных признаков, зависящих от специфики источников сноса.

Таблица. Важнейшие типоморфные признаки кварца различного генезиса

Генетические типы кварца	Типоморфные признаки		
	Оптически определяемые структурные дефекты	Минеральные включения	Включения минералообразующей среды (ВМС)
1. Кварц из метаморфических пород	Повышенная ч.в. МИЛК, БЛ и ББ	Графит, гранат, силлиманит, диастен и сфен. Повышенная ч.в. биотита. Обычны циркон, апатит, мусковит, рудный, эпидот	Наименьшая ч.в. крупных остроконечных, полугональных, газовых и многофазных ВМС. Отсутствуют затвердевшие ВМС. Зерен с высокой насыщенностью практически нет. Наибольшее количество зерен без включений
2. Кварц из древних гранитоидов	По типам и ч.в. дефектов близки к 1. Несколько понижена ч.в. МИП и БЛ	Игольчатый рутил. Ч.в. прочих минералов ниже по сравнению с 1. Обычны биотит, циркон, апатит, мусковит, рудный, эпидот	Несколько более высокая ч.в., по сравнению с 1, крупных остроконечных, полугональных, газовых и многофазных ВМС и зерен со средней и высокой насыщенностью
3. Кварц из молодых гранитоидов	Резко понижена (по сравнению с 1, 2) ч.в. МИП, БЛ, МИЛК, ББ и ВУП. Повышенная ч.в. ВУО, высокая - БД	Малая, по сравнению с 1, 2, ч.в. минеральных включений. Характерен игольчатый рутил	Высокая ч.в. крупных остроконечных, полугональных, газовых и многофазных ВМС. Характерны зерна с высокой насыщенностью. Отмечаются затвердевшие ВМС
4. Жильный кварц	Резко понижена ч.в. МИП, БЛ. Типичны БН и ВУП. Высокая ч.в. БД	То же	Высокая ч.в. крупных, остроконечных и полугональных ВМС. Ч.в. газовых и многофазных ВМС низкая. Зерна с высокой и очень высокой насыщенностью
5. Кварц из пегматитов	Близок к 4	Разнообразны, но ч.в. обычно очень низка	Близок к 4. Очень характерны крупные и газовые ВМС
6. Кварц из кислых эффузивов	Обычно БД, редко - ВУО	Не известны	Характерны только затвердевшие ВМС

Примечание. 1. Ч.в. - частота встречаемости. 2. В кварце любого генезиса из тектонически активных зон может быть высокая частота встречаемости МИЛК, МГ, ББ, ВУП, ПД, а также вторичных включений минералообразующей среды. 3. В "чистых" разновидностях жильного и пегматитового кварца может наблюдаться почти полное отсутствие включений минералообразующей среды.

Постседиментационная эволюция обломочного кварца изучена нами на примере существенно кварцевых песчаных пород среднего докембрия Балтийского и Алданского щитов (Симанович, 1966а, 1972).

Во время образования древнейших осадочных комплексов древних щитов кристаллический фундамент сохранял подвижность, а в отдельных зонах претерпевал активный тектогенез, сопровождавшийся проявлениями магматизма, что явилось причиной неоднородного постседиментационного преобразования осадочных толщ. Это обстоятельство делает среднедокембрийские осадочные образования исключительно интересным объектом для прослеживания всех переходов постдиагенетического преобразования пород — от глубинного эпигенеза до регионального метаморфизма амфиболитовой фации включительно.

Рассмотрим наиболее важные, с нашей точки зрения, проявления преобразования обломочного кварца.

Метаморфизм обломочного кварца заключается в частичном или полном уничтожении его первичных типоморфных особенностей и возникновении новых признаков, соответствующих термодинамическим параметрам и химизму процессов преобразования (Симанович, 1969).

На графике (рисунок) проиллюстрирована эволюция некоторых типоморфных признаков кварца — от рыхлых кварцевых песков (II-1) и эпигенетически измененных кварцито-песчаников до кварцито-песчаников, преобразование которых соответствует региональному метаморфизму фации зеленых сланцев (К-102). Статистическое изучение типоморфных признаков кварца в более глубоко измененных породах оказалось нецелесообразным, настолько очевиден его метаморфизм.

Намечаются следующие тенденции эволюции метаморфизма кварца:

1. Уменьшается вдвое разнообразие минеральных включений, иногда при заметном увеличении частот встречаемости рутила и мусковита (обр. К-64, К-102). В породах, измененных до амфиболитовой фации метаморфизма, первичные центральные включения в кварце уже полностью уничтожены.

2. Происходит перераспределение минералообразующих растворов, заключенных в вакуоли в зернах кварца. При этом исчезают характерные для обломочного кварца цепочки и ленты мелких ВМС, происходит укрупнение вакуолей, а главное, образование хорошо ограниченных включений типа отрицательных кристаллов. Для высокотемпературной ступени фации зеленых сланцев характерно значительное общее уменьшение содержания включений минералообразующей среды в кварце.

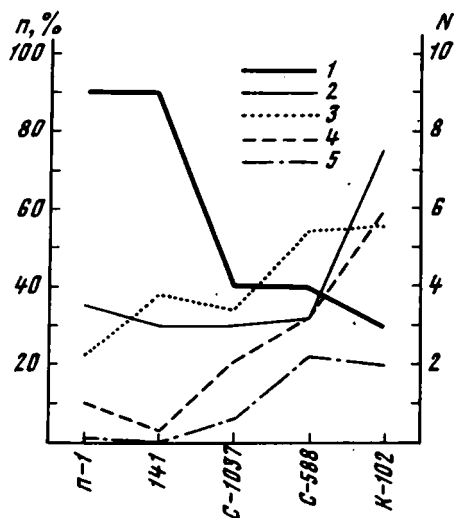
3. Отмечается заметное уменьшение оптически определяемой дефектности обломочных зерен кварца. Кварциты амфиболитовой фации метаморфизма часто состоят из практически бездефектных индивидов кварца.

Наиболее легко объяснимо уменьшение степени дефектности обломочных зерен с повышением степени метаморфизма. Оптически определяемые структурные дефекты обломочного кварца являются следствием его деформации (во время кристаллизации или после нее) в материнских породах источников сноса. Таким образом, кластический кварц как бы наследует повышенную свободную энергию кварца материнских пород и его внутренние напряжения находятся в метастабильном состоянии. Оптически определяемые структурные дефекты, например, волнистое угасание, блочность, деформационное пластинкование, обусловлены скоплением дислокаций, расположенных в различном порядке. Именно дислокации являются носителями повышенной свободной энергии обломочных кварцевых зерен. При "отжиге" кварцевых песчаных пород, в нашем случае — при их прогреве до температур, соответствующих стадиям метатектогенеза и регионального метаморфизма, по-видимому, происходят явления диффузии вакансий, переползания и частичной аннигиляции дислокаций, выстраивания остающихся дислокаций в наиболее энергетически выгодные конфигурации, в конечном счете приводящие к снятию внутренних напряжений обломочных зерен. Оптически этот процесс проявляется в заметном уменьшении степени дефектности обломочных

зерен, при этом, чем выше температура, тем слабее дефектность метаморфизованных обломочных зерен.

Несколько сложнее объяснить изменение состава и морфологии различных включений при метаморфизме обломочного кварца. Эти процессы, несомненно, обусловлены явлениями диффузии.

Линейные дефекты (дислокации) и двумерные дефекты (границы зерен) являются протяженными областями повышенной искаженности решетки. Они и представляют наиболее благоприятные пути для диффузии. Известно, что энергия активации диффузии по границам зерен примерно в два раза меньше энергии активации объемной диффузии. В случае кварца, вероятно, большое значение для диффузии имеет существование структурных каналов и так называемых дефект-каналов (Цинзерлинг, 1964).



Эволюция некоторых типоморфных признаков кварца при его метаморфизме

1 — число разновидностей минеральных включений ( $N$ ); частота встречаемости: 2 — крупных ВМС, 3 — бездефектных зерен, 4 — полуограненных ВМС, 5 — ограненных ВМС; П-1 — кварцевый песок; 141 — кварцитовидный песчаник (глубинный эпигенез); С-1037 и С-588 — шокшинские кварцито-песчаники (метагенез); К-102 — сегозерский кварцито-песчаник (протометаморфизм)

Прямые наблюдения подтверждают диффузию по границам зерен. При рекристаллизационном бластезе за границей, мигрировавшей в "тело" соседнего зерна, остается область, свободная от включений минералообразующей среды. Следовательно, по мере продвижения границы и "поедания" заполненных включениями минералообразующей среды вакуолей, водные растворы выводились вдоль границы в поровые пространства, за пределы кварцевого зерна. Подобный же эффект, возможно, имеет место и при миграции малоугольных границ (границ блоков). Вероятно, существует и объемная диффузия растворов, обеспечивающая укрупнение включений минералообразующей среды и приобретение ими формы отрицательного кристалла. При более высоких температурах происходит практически полное освобождение кварца от включений минералообразующей среды, что, вероятно, связано с общим "обезвоживанием" пород в условиях амфиболитовой фации регионального метаморфизма.

При "уничтожении" минеральных включений в метаморфизованном обломочном кварце диффузии составляющих их компонентов должно предшествовать разложение минералов-включений.

Явление метаморфизма кварца впервые описано для сегозерских кварцито-песчаников Карелии (Симанович, 1969), причем наиболее интенсивный метаморфизм кварца наблюдался в породах с базальным серицит-мусковитовым цементом и почти полной сохранностью обломочных форм зерен. В кварцито-песчаниках с конформно-регенерационными структурами, сформированными в течение этапа глубинного эпигенеза, преобразование обломочного кварца менее полное. По-видимому, для развития процессов метаморфизма кварца большую роль играл свободный доступ поровых растворов к зернам кварца, обеспечивающий отвод выносимых посредством диффузии из зерен кварца компонентов.

Пластическая деформация кварца подробно описана в одной из наших работ на примере шокшинских кварцито-песчаников (Симанович, 1968б). Остановимся на стадильной приуроченности пластической деформации кварца в кварцевых песчаных породах.

Наблюдения показывают, что наиболее разнообразные и широко развитые пластические деформации кварца характерны лишь для кварцито-песчаников, преобразование которых соответствует стадии метатенеза. В более глубоко преобразованных кварцито-песчаниках и кварцитах проявления пластической деформации кварца отсутствуют. Это объясняется несовместимостью метастабильного состояния высокого уровня свободной энергии, обусловленного напряжением пластической деформации, и высокотемпературного "отжига" кварца на стадии регионального метаморфизма. В кварце сегозерских кварцито-песчаников (региональный метаморфизм) удалось наблюдать реликты проявлений пластической деформации кварца, происходившей, вероятно, в стадию метатенеза. Эти реликты представлены параллельными цепочками мельчайших жидкостных включений (полоски Бема), причем оптические неоднородности, характерные для деформационного пластинкования, оказались полностью уничтоженными при последующем метаморфизме кварца. Таким образом, высокотемпературные условия регионального метаморфизма не только препятствуют развитию пластической деформации кварца, но и способствуют уничтожению ее проявлений, возникших на предыдущей стадии метатенеза.

Структуры дифференциального скольжения, описанные на примере шокшинских кварцито-песчаников (Копелиович, Симанович, 1963; Симанович, 1968а), также относятся к проявлениям пластической деформации кварца, так как их образование сводится к процессу скольжения по границам зерен, развивающемуся в лобых поликристаллических телах под действием механических напряжений при повышенных температурах (Ван Бюрен, 1962). Любопытно, что структуры дифференциального скольжения в своем классическом проявлении также характерны лишь для стадии метатенеза.

Дофинейское двойникование также является одним из проявлений пластической деформации обломочного кварца. Энергия дофинейского двойникования кварца сравнительно низка, вследствие чего границы дофинейских двойников легко перемещаются под воздействием различных механических факторов и являются очень чутким индикатором тектонических условий и теплового режима преобразования кварца (Цинзерлинг, 1961).

Можно предположить, что в неметаморфизованном обломочном кварце пород, преобразованных до стадии глубинного эпигенеза, дофинейские двойники сохраняют свой первоначальный облик. Действительно, дофинейские двойники в кварце отсутствуют в этих породах даже в точках высоких напряжений на контактах зерен; напротив, наблюдается пересечение первичных двойников микро-стилолитовыми швами.

Для обломочного кварца эпигенетически преобразованных кварцитовидных песчаников характерны дофинейские двойники самой разнообразной формы: крупные, с относительно плавными очертаниями или с изрезанными, извилистыми контурами, а также мелкие, островные; сдвойниковано не менее 50% обломочных зерен.

Дофинейское двойникование обломочного кварца на стадии метатенеза детально описано также на примере шокшинских кварцито-песчаников (Симанович, 1968б).

Вторичное дофинейское двойникование на стадии метатенеза наиболее разнообразно по своей морфологии. Нами описаны парные двойники "давления" в точках высоких напряжений на контактах зерен, анизотропные двойники, связанные с пластической деформацией кварца, островные двойники инверсии. В целом необходимо отметить несомненную связь интенсивного развития вторичного дофинейского двойникования в метатенезе с высокой плотностью дислокаций в кварце, характерной для этой стадии.

При "отжиге" пород в относительно высокотемпературных условиях стадии регионального метаморфизма происходит раздвойникование кварца — уничтожение как первичных, так и вторичных двойников. Следовательно, раздвойникование является одним из проявлений метаморфизма обломочного кварца и связано со снятием внутренних напряжений в его кристаллической решетке.

Элементарное проявление рекристаллизационного бластеза — переход оптической ориентировки из одного кварцевого зерна в другое, соседнее с ним зерно. Такой начальный рекристаллизационный бластез поражает лишь периферийные участки зерен и характерен для стадий метагенеза и частично начала регионального метаморфизма. В метагенетически измененных кварцито-песчаниках обычно наблюдается лишь редкое осложнение эпигенетических структур рекристаллизационными контактами. С повышением температуры начинает двигаться большая часть границ кварцевых зерен; миграция их проходит гораздо глубже, иногда соседние зерна целиком поглощаются мигрирующей границей. Так формируются полнобластические (гранобластовые) структуры. Новообразованные кварцевые индивиды бластической мозаики не соответствуют контурам первичных обломочных зерен, и реликты кластического строения пород удастся обнаружить лишь в случае "консервации" обломочных структур значительной примесью материала перекристаллизованного цемента.

При метаморфизме, соответствующем амфиболитовой фации, наблюдается явление собирательного бластеза, т.е. роста более крупных кварцевых индивидов за счет более мелких. В этом процессе в связи с дальнейшим повышением температуры, вероятно, большую роль начинает играть поверхностная энергия границ зерен, которая стремится снизиться за счет общей площади кварцевых индивидов.

В динамически активных зонах рекристаллизованные контакты взаимного бластического замещения кварцевых зерен часто бывают осложнены грануляцией, т.е. присутствием в участках контактов разноориентированных мелких кварцевых индивидов. При более интенсивном развитии грануляция поражает не только периферические части зерен, но нередко частично или полностью преобразует их в мелкозернистый кварцевый агрегат.

Механизм грануляции складывается из двух этапов: создания в кристаллах кварца нарушенных областей в результате их деформации и последующей рекристаллизации, причем нарушенные области в этом случае играют роль центров роста новообразованных индивидов.

Следует подчеркнуть, что в основе миграции границ зерен и метаморфизма кварца лежат диффузионные процессы, требующие энергии активизации, т.е. повышенных температур.

Таким образом, обломочный кварц песчаных пород, измененных до стадии глубинного эпигенеза включительно, по-видимому, полностью сохраняет набор типоморфных признаков, характерный для зрелых песков. Бластические структуры отсутствуют. Даже самые начальные проявления бластеза и признаков метаморфизма обломочного кварца свидетельствуют о повышенных температурах и означают переход от стадии эпигенеза к стадии метагенеза.

Индикаторами стадии метагенеза можно считать также такие вторичные типоморфные особенности кварца, как пластическая деформация и дофинейское двойникование. Эти новообразованные признаки являются характерными только для этой стадии изменения песчаных пород.

Следующая стадия, называемая нами применительно к кварцевым песчаным породам протометаморфизмом, характеризуется прогрессирующим метаморфизмом обломочного кварца и развитием ряда бластопсаммитовых структур — от начального рекристаллизационного до полного бластеза. Исчезают проявления пластической деформации и дофинейские двойники.

И, наконец, в стадии полного метаморфизма завершается преобразование обломочного кварца. Для кварцевых песчаных пород характерны структуры полнобластические (гранобластовые) и собирательного бластеза.

- Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., ИЛ, 1962.
- Копеллиович А.В., Симанович И.М. Структуры дифференциального скольжения в кварцито-песчаниках ютнийских толщ Прионежья. – Докл. АН СССР, 1963, т. 151, №3.
- Симанович И.М. Эпигенез и начальный метаморфизм шокшвицких кварцито-песчаников. – Труды ГИН АН СССР, 1966а, вып. 153.
- Симанович И.М. Морфология дофнейских двойников кварца в кварцито-песчаниках шокшвицкой свиты (Карелия). – Литол. и полезн. ископ., 1966б, № 5.
- Симанович И.М. Пластические и хрупкие деформации кварца в шокшвицких кварцито-песчаниках (Карелия). – Литол. и полезн. ископ., 1968а, № 1.
- Симанович И.М. Типы и разновидности структурных дефектов обломочного кварца. – Литол. и полезн. ископ., 1968б, № 6.
- Симанович И.М. О метаморфизме обломочного кварца сегозерских кварцитов (Карелия). – Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 4.
- Симанович И.М. Постседиментационное преобразование сегозерских кварцито-песчаников (Карелия). – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 2.
- Симанович И.М., Ивенсен Г.В. О включениях минералов и минералообразующей среды в обломочном кварце. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 5.
- Цинзерлинг Е.В. Искусственное двойникование кварца. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Цинзерлинг Е.В. О каналах в кварце. – Зап. Всес. мин. об-ва, 1964, серия 2, т. 93.

**А. С. МИХАЙЛОВ, В. В. ВЛАСОВ, Е. К. ВАРФОЛОМЕЕВА, Е. Н. ШЛЯПКИНА**  
**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ В ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ**  
**ОТЛОЖЕНИЯХ СССР И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ**  
**МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ**

Цеолиты в осадочных и особенно в вулканогенно-осадочных комплексах как второстепенные примеси изучаются уже давно. При этом внимание исследователей привлекают главным образом крупнокристаллические выделения, выполняющие пустоты, слагающие прожилки и т.д. Еще совсем недавно считали, что цеолиты в осадочных и вулканогенно-осадочных комплексах – чрезвычайно редкие минералы (исключая крупнокристаллические образования поствулканического происхождения).

Подавляющая масса цеолитов образует в осадочных и вулканогенно-осадочных комплексах микрокристаллические агрегаты, диагностика и исследование которых под микроскопом и с помощью других традиционных методов затруднены, а во многих случаях и невозможны. Поэтому существенный сдвиг в изучении цеолитов произошел только в последние два десятилетия в связи с широким внедрением в практику геологических исследований рентгеноструктурного анализа и ряда других новых физико-химических методов.

В 50-х – начале 60-х годов текущего столетия в США, Японии и в некоторых других странах при массовом применении рентгеноструктурного анализа пород были обнаружены почти мономинеральные цеолитовые породы, сформировавшиеся за счет преобразования кислых и средних витрокластических туфов. Эти породы, неизвестные ранее, быстро приобрели коммерческую ценность и в настоящее время за рубежом применяются в различных отраслях промышленности и в сельском хозяйстве.

Сейчас можно считать установленным, что в осадочных и вулканогенно-осадочных комплексах цеолиты являются обычными, широко распространенными аутигенными силикатами. Они обнаружены в составе различных обломочных, хемогенных и биогенных пород: в песках, песчаниках и глинах, в карбонатах и фосфоритах, в бокситах и железных рудах и т.д. Очень часто цеолиты замещают вулканическое стекло и плагиоклазы в самых различных вулканогенно-осадочных породах.



Анализ данных многих исследователей приводит к выводу, что цеолиты в осадочных и вулканогенно-осадочных комплексах на территории СССР имеют региональное распространение. Огромная провинция цеолитсодержащих осадочных пород охватывает почти всю территорию Европейской части СССР (исключая северные и северо-восточные районы) и распространяется далее на запад, на значительную часть Западной Европы. Цеолиты приурочены к осадочным породам морских эпиконтинентальных бассейнов, в основном мелового и палеогенового возраста. Помимо перечисленных выше пород, цеолиты здесь встречаются также в кремнистых опоках, трепелах, диатомитах. Цеолиты представлены клиноптилолитом и значительно реже гейландитом (?). Содержание клиноптилолита в породах составляет, как правило, доли или первые проценты, реже повышается до 20–25%, в отдельных случаях достигает 80%. Характерна приуроченность клиноптилолита к осадкам, содержащим активный биогенный кремнезем. В подавляющем большинстве случаев формирование цеолитов происходит в отложениях, не содержащих пирокластического материала. Этот первый тип – цеолитсодержащих осадочных пород относится к осадочно-диагенетическому. Цеолиты этого типа распространены также в меловых и палеогеновых морских осадках в полосе, примыкающей к восточному склону Урала (Ренгартен, 1950), в Средней Азии (Либензон, Асанова, 1968) и в других районах СССР.

Второй тип цеолитсодержащих пород, который можно назвать цеолитизированными туфами, представляет собой витрокластические пепловые туфы липаритового, липарит-дацитового и дацитового состава, преобразованные в цеолитовые породы. Эти породы образуются как в морских, так и в континентальных условиях при низкотемпературном метаморфизме. Они развиты в области молодого вулканизма, имеющей позднемеловой до современного возраст.

Еще совсем недавно цеолитизированные туфы на территории СССР были неизвестны. Первая их находка в СССР сделана в 1969 г. (Михайлов и др., 1971), и с тех пор за несколько лет установлено их региональное распространение в ряде областей. Цеолиты в цеолитизированных туфах замещают обломки вулканического стекла и образуют микрокристаллические агрегаты, диагностика и изучение которых возможны во многих случаях только с помощью рентгеноструктурного анализа в комплексе с другими физико-химическими методами исследования. Содержание цеолитов в породах этого типа обычно составляет первые десятки процентов, но нередко поднимается до 80–90%. Такие сильно измененные туфы практически представляют собой мономинеральную цеолитовую породу.

Цеолиты в породах рассматриваемого типа представлены клиноптилолитом, морденитом, анальцимом, филлипситом, эрионитом и шабазитом в различных их сочетаниях.

Региональное распространение цеолитовых пород рассматриваемого типа в СССР установлено сейчас почти во всех областях молодого вулканизма. Они обнаружены в верхнеэоценовых породах бадхызской и намаксарской свиты на юге Туркмении, в породах верхнемеловой вулканогенно-осадочной формации, протягивающейся полосой по южному склону Предмалокавказского прогиба в пределах Азербайджана, Армении и Грузии; в эоценовых толщах по северному склону Триалетского хребта в Грузии (Гвахария и др., 1972); в ряде других районов Закавказья; в верхнетортонских вулканогенно-осадочных толщах в Закарпатье (Супрычев, 1971); здесь они имеют также региональное распространение. Наконец, в 1972 г. цеолитизированные туфы найдены в неогеновых и четвертичных вулканогенно-осадочных комплексах на Камчатке, Сахалине и Курильских островах, где, судя по геологическим данным, они также широко распространены.

Третий тип цеолитсодержащих пород, который кратко можно назвать ломонитовыми песчаниками, приурочен к мощным, погруженным на значительную глубину обломочным толщам геосинклинальных областей. Ломонит, который развивается по цементу песчаников и зернам обломочного плагиоклаза,

является в таких осадках эпигенетическим. Ломонтитовые песчаники позднеюрского и мелового возраста на территории СССР имеют широкое распространение в пределах значительной части бассейна р. Лены и прилегающих к нему районов (Запорожцева, 1960; Коссовская, 1962); в частности, по данным З.В. Осиповой, аналогичные породы обнаружены в бассейне р. Индигирки. Ломонтитовые песчаники встречаются и в ряде других областей СССР.

Упомянем еще о двух типах цеолитсодержащих пород осадочного типа, встречающихся на территории СССР. Во-первых, это цеолитсодержащие породы коры выветривания. Цеолиты в этом случае связаны с бокситами, почвами и некоторыми другими образованиями коры выветривания (Михайлов, Кринари, 1970). Во-вторых, это альцимсодержащие осадочные породы, образовавшиеся в аридных условиях и связанные с красноцветными, иногда гипсоносными осадками. Альцимсодержащие породы распространены во многих районах СССР: в верхнепермских отложениях Вятско-Камского междуречья, в юре Закавказья и палеогене Средней Азии, в палеозойских отложениях Минусинской и Тувинской впадин.

В связи с приобретением природными цеолитовыми породами практического значения (это касается прежде всего клиноптилолитовых "цеолитизированных туфов") возникает задача более детального комплексного изучения их вещественного состава, определяющего свойства цеолитового сырья. Высокая степень дисперсности и близость химических составов слагающих породу минералов (клиноптилолита, диоктаэдрического монтмориллонита, кварца) и кислого вулканического стекла позволяют применять наиболее перспективные методы – рентгенографический, термографический, инфракрасноспектроскопический. Основное внимание должно быть уделено главному полезному компоненту – клиноптилолиту.

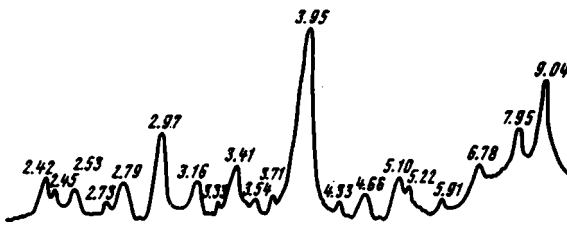
Клиноптилолиты Бадкызского (Туркмения), Айдагского (Азербайджан), Дзегвинского (Грузия), Ноемберянского (Армения) месторождений по имеющимся к настоящему времени аналитическим данным не обнаруживают заметных различий. Это касается прежде всего их дифракционных характеристик: они имеют идентичные рентгенограммы, вполне сходные с приводимыми в литературе. Возможно, дальнейшими, более прецизионными исследованиями удастся произвести дифференциацию клиноптилолитов. Данные дифференциально-термического анализа и инфракрасной спектроскопии (ИКС) также не выявляют резких различий.

Следует иметь в виду, что выявление типоморфных особенностей клиноптилолитовых минералов указанных месторождений затруднено. Они присутствуют в породах в ассоциации с диоктаэдрическим монтмориллонитом, кварцем, вулканическим стеклом, имеющими во многом сходные с клиноптилолитом физические характеристики – интервалы дегидратации, области полос поглощения ИК-спектров и др. Попытки выделения из исследуемых пород мономинеральных фракций не дали положительных результатов, очевидно, в силу тесного взаимного прорастания указанных минералов и близости их удельного веса.

Тем не менее среди исследованных образцов один оказался настолько чистым – свободным от примесей, фиксируемых доступными нам методами, – что может быть принят в качестве эталона (Дзегвинское месторождение, обр. 586, колл. ВНИИгеолнеруд). На его рентгенограмме (рис. 1) имеются линии клиноптилолита; химический состав (в вес. %) также типичен для этого минерала:  $\text{SiO}_2$  – 62,02;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 11,56;  $\text{TiO}_2$  – 0,48;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2,37;  $\text{CaO}$  – 2,49;  $\text{MgO}$  – 0,95;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3,25;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,66;  $\text{H}_2\text{O}^-$  – 5,29;  $\text{H}_2\text{O}^+$  – 9,45; сумма – 99,52 (аналитик О.А. Медведева, ВНИИгеолнеруд).

На кривых ДТА клиноптилолитов примерно от  $40^\circ$  регистрируется широкий эффект с максимумом около  $190\text{--}200^\circ$ . Выделение воды происходит при этом непрерывно, по газоволометрическим данным потеря веса составляет 14,5%. Клиноптилолит является термически высокоустойчивым и при нагревании до  $800^\circ$  не теряет окончательно своей структуры; значения основных межплос-

Рис. 1. Дифрактограмма клиноптилолита (обр. 586, месторождение Дзегви)



костных расстояний не меняются, интенсивность рефлексов падает вследствие прогрессирующей (начиная примерно с 250–300°) аморфизации материала.

ИК-спектры клиноптилолитов из различных месторождений различаются лишь тонкой структурой в области колебания внешних тетраэдрических связей алюмо-кремне-кислородного каркаса (рис. 2).

Одной из основных задач исследования цеолитизированных туфов является количественное определение содержания в этих породах полезного компонента – клиноптилолита. Для решения этой задачи наиболее перспективным методом является рентгеновский.

Концентрация клиноптилолита была определена дифракционно-абсорбционным способом (Завьялова, 1970). Расчетная формула имеет вид:

$$C_{\text{кл}} = \frac{I_1}{I_0} \left( \frac{\mu_{\text{см}}^*}{\mu_{\text{кл}}^*} \right)^{-\alpha}, \quad (1)$$

где  $I_1$  и  $I_0$  – интенсивность рефлексов клиноптилолита в анализируемом образце и клиноптилолита, взятого в чистом виде;  $\mu_{\text{см}}^*$  и  $\mu_{\text{кл}}^*$  – массовые коэффициенты поглощения исследуемого образца и эталонного клиноптилолита;  $\alpha$  – поправочный коэффициент, зависящий от условий съемки и особенностей исследуемой фазы.

Коэффициенты массового поглощения были определены по методу, разработанному Л.Л. Завьяловой, А.С. Ивойловым и Е.К. Васильевым (1964), т.е. по ослаблению отражения от кристаллического дна подложки (грань куба NaCl). Значение  $\mu^*$  клиноптилолита оказалось равным 39,5 см<sup>2</sup>/г.

Величина поправки  $\alpha$  была установлена по смесям клиноптилолита с CdO и BeO, аналогично тому, как это сделали А.С. Ивойлов и Л.Л. Денисова (1962) и И.П. Тибукин (1971). Формула для расчета концентрации клиноптилолита получила следующий вид:

$$\lg C_{\text{кл}} = \lg \left( \frac{I_1}{I_0} \right) + 0,77 \lg \left( \frac{\mu_{\text{см}}^*}{\mu_{\text{кл}}^*} \right) - 0,015. \quad (2)$$

Проверка возможности применения дифракционно-абсорбционного способа для определения концентрации клиноптилолита была проведена на серии искус-

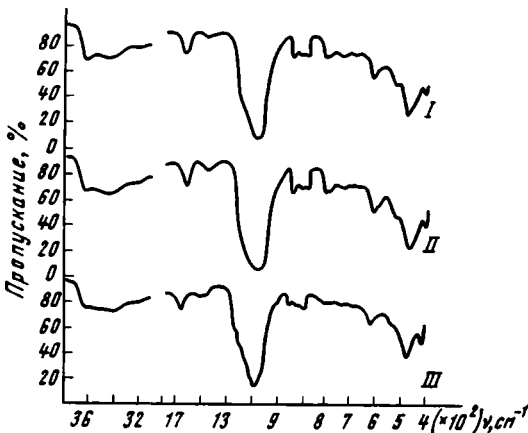


Рис. 2. ИК-спектры клиноптилолитовых пород различных месторождений

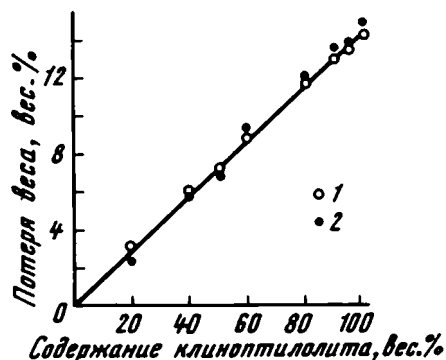
I – Айдаг, II – Бадкхыз, III – Дзегви

ственных смесей (бинарных, трех- и четырехкомпонентных). Компонентами смесей, кроме клиноптилолита (обр. 586), были взяты такие минералы, как кварц и диоктаэдрический монтмориллонит (Таганское месторождение, Казахстан), а также кислое вулканическое стекло (из лавы вулкана Артени, Армения), наиболее близкие к тем минералам, с которыми клиноптилолит встречается в природных условиях.

За аналитические пики для клиноптилолита были приняты рефлексы (020) -  $d = 9,0 \text{ \AA}$ ; (421) -  $d = 3,95 \text{ \AA}$  и (350) -  $d = 2,97 \text{ \AA}$ . Это наиболее интенсивные отражения, свободные в достаточной мере от перекрывания рефлексами

Рис. 3. Зависимость потери веса образца от содержания клиноптилолита для смеси клиноптилолит+кварц

Потеря веса: 1 - по данным взвешивания, 2 - по данным газовой метрии



как самого клиноптилолита, так и других фаз. Измерение интегральных интенсивностей проводилось графически, взвешиванием площадей пиков на дифрактограммах. Для съемок была использована стандартная аппаратура - дифрактометр УРС-50ИМ со стойкой ССД, счетчик СРС-1, Си-излучения, Ni-фильтр, напряжение на трубке 35 кв, сила тока 6 ма, начальный порог ОЗ, ширина окна 2, скорость вращения счетчика - 1°/мин, скорость протяжки ленты - 1200 мм/час. Препараты представляли собой стеклянные кюветы размером 30 × 15 × 1 мм, слабо набитые порошком исследуемого материала.

Минимальное количество клиноптилолита, доступное определению рентгеновским методом, составляет 3%, ниже этой величины наиболее интенсивное дифракционное отражение (421) становится неотличимым от флуктуаций фона. В таблице приведены результаты анализа искусственных шифрованных поликомпонентных смесей.

Из таблицы видно, что средняя относительная ошибка в определении содержания клиноптилолита равна 19,1%, а для образцов с содержанием клиноптилолита более 20% - 5,5%.

Искусственные смеси были исследованы и другими методами. В качестве основного критерия определения содержания клиноптилолита методом ДТА была принята потеря веса при дегидратации. В тех случаях, когда, кроме клиноптилолита, в образце нет других водосодержащих фаз, потеря веса последнего происходит только за счет удаления цеолитной воды (при нагреве до 850° кварц теряет 0,1% веса, вулканическое стекло - 1,1%). Поэтому график зависимости потери веса образца от содержания цеолита в таких смесях должен характеризовать количество минерала (рис. 3). Если же в смеси присутствует другой минерал, содержащий воду - монтмориллонит, - то наблюдается наложение температурных интервалов процесса дегидратации, что делает количественное определение цеолита весьма затруднительным.

ИКС-анализ основан на определении интенсивностей реперных полос поглощения определяемой фазы и установлении формы зависимости этих величин от концентрации фазы в пробе. Основные полосы абсорбции минералов цеолитовых пород расположены в близких спектральных районах частот, при этом одна перекрывает другую, за исключением полосы поглощения 610 см<sup>-1</sup> клиноптилолита. Однако характер этой полосы зависит от химизма цеолита (свойств

## Результаты анализа искусственных многокомпонентных смесей

№ смеси	Состав искусственной смеси, вес. %				Количество клиноптилолита по данным рентгенографии, Å
	Кварц	Монтмориллонит	Вулканическое стекло	Клиноптилолит	
1	5	5	0	90	86
2	10	10	0	80	78
3	15	25	0	60	56
4	20	20	0	60	62
5	20	40	0	40	43
6	25	55	0	20	27
7	5	80	0	15	20
8	30	60	0	10	15
9	5	90	0	5	9
10	15	15	30	40	41
11	10	10	50	30	30
12	25	25	25	25	29
13	5	5	75	15	16

обменного катиона, величины отношения Si:Al и степени упорядоченности Si → Al-замещения). Поэтому в качестве репера полоса  $610 \text{ см}^{-1}$  также не является идеальной и может быть принята для поисков количественных связей между ее интенсивностью и содержанием клиноптилолита лишь для кристаллохимически близких минералов. Мерой интенсивности полосы поглощения выбраны пропускание (Т), оптическая плотность (Д), вычисленные по стандартному

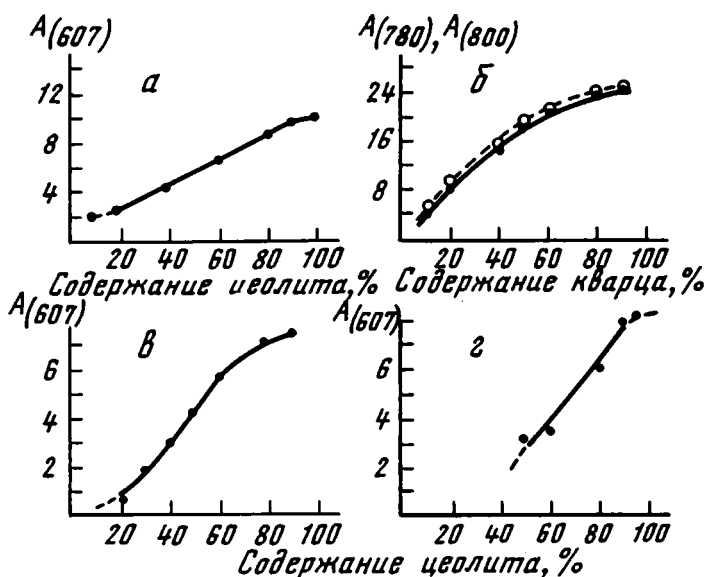


Рис. 4. Графики зависимости амплитуд полос поглощения  $607 \text{ см}^{-1}$  клиноптилолита,  $780$  и  $800 \text{ см}^{-1}$  кварца от их содержания в бинарных смесях

а, б - клиноптилолит + кварц; в - клиноптилолит + вулканическое стекло; г - клиноптилолит + монтмориллонит

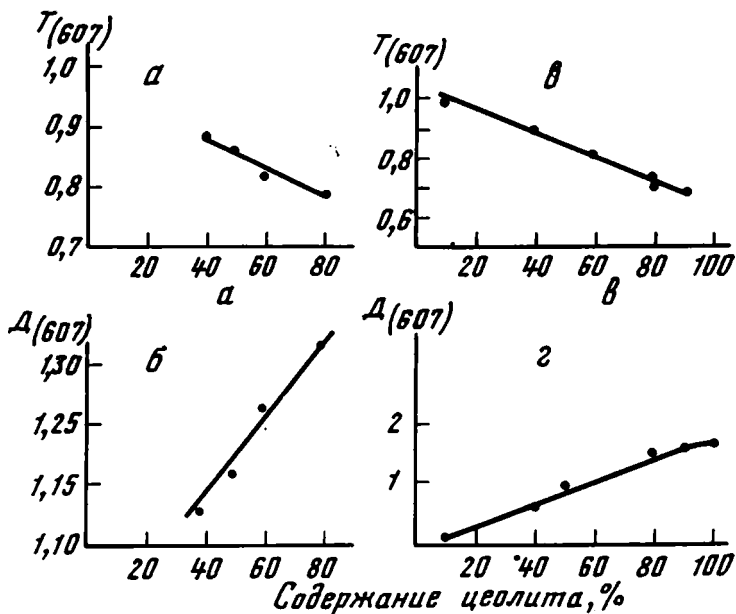


Рис. 5. Графики зависимости пропускания ( $T$ ) и оптической плотности ( $D$ ) полосы поглощения  $607\text{ см}^{-1}$  клиноптилолита от его содержания в бинарных смесях

а, б – клиноптилолит+вулканическое стекло; в, г – клиноптилолит + кварц

методу базовой линии (Солнцева и др., 1971), и амплитуда отклонения максимума полосы абсорбции от поглощения фона ( $A$ ) – рис. 4. Интенсивность полос поглощения компонентов смеси определяется не только их концентрацией, но и природой вмещающей среды. Это отчетливо видно на графиках (рис. 5), где зависимость параметров, характеризующих интенсивность полосы поглощения клиноптилолита от содержания последнего, определяется природой другого компонента (в бинарных смесях). Как следует из этих графиков, количественное определение клиноптилолита по данным ИКС возможно при содержании цеолита от 20 до 90% в смеси клиноптилолит + кварц, от 20 до 80% в смеси клиноптилолит + монтмориллонит.

Применение ИКС-метода для количественного определения цеолита в многокомпонентных системах требует дальнейшей разработки.

#### Литература

- Гвахария Г.В., Схиртладзе Н.И., Батияшвили Т.В., Ахвледiani Р.А., Микадзе Г.А. О клиноптилолитовых вулканических туфах северного склона Триалетского хребта. – Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 1.
- Завьялова Л.Л. Исследование и разработка способов количественного рентгеновского фазового анализа. Автореф. канд. дисс. Иркутск, 1970.
- Завьялова Л.Л., Ивойлов А.С., Васильев Е.К. Способ определения массовых коэффициентов поглощения рентгеновского излучения. – Рентгеногр. мин. сырья, 1964, вып. 4.
- Запорожцева А.С. О региональном распространении ломонтита в меловых отложениях Ленского угленосного бассейна. – Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 9.
- Ивойлов А.С., Денисова Л.Л. Рентгенографический способ определения содержания кварца в минеральных смесях. – Рентгеногр. мин. сырья, 1962, вып. 2.
- Коссовская А.Г. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилюйской впадины и Западного Верхоянья. – Труды ГИН АН СССР, 1962, вып. 63.

- Либензон Е.С., Асанова А.П. О клиноптилолите из Кермине. – Узбекск. геол. ж., 1968, т. 4, № 4.
- Михайлов А.С., Кринари А.И. Перспективы поисков промышленных месторождений экзогенных цеолитов в СССР. – Сов. геол. 1970, № 4.
- Михайлов А.С., Кринари А.И., Маслов С.Е. Цеолитовые породы юга Туркмении. – Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 3.
- Ренгартен Н.В. Минералого–петрографическое исследование меловых и палеоценовых отложений восточного склона Урала. – Труды ИГН, 1950, вып. 117, геол. серия, т. 41.
- Солнцева Л.С., Лихонина Е.В., Солицев Б.П. Методы и приемы ИК–спектроскопии, применяемые при количественном анализе минеральных объектов. – В кн. "Методические материалы для лабораторий геологических организаций". М., ВИМС, 1971.
- Супрычев В.А. Прогнозная оценка территории Крыма на цеолиты и перспективы их использования в народном хозяйстве. – В кн. "Проблемы географии Крыма". Симферополь, 1971.
- Тибуккин И.П. Количественное определение минералов бокситов рентгеноструктурным методом. – В кн. "Методические материалы для лабораторий геологических организаций". М., ВИМС, ротап rint, 1971.

**В. В. ПЕТРОВА**

### **ОСОБЕННОСТИ ЦЕОЛИТООБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ СОВРЕМЕННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА**

К настоящему времени известно несколько генетических типов месторождений природных цеолитов. Наиболее распространенными из них являются два типа: 1) месторождения цеолитов, возникающие в процессах диагенеза, эпигенеза и раннего регионального метаморфизма, 2) месторождения цеолитов, возникающие при процессах поствулканической гидротермальной деятельности<sup>1</sup>. Ко второму типу, в частности, относятся цеолитопроявления, наблюдаемые на современных гидротермальных месторождениях. Гидротермальная природа таких цеолитов не вызывает сомнения, так как на некоторых месторождениях можно непосредственно наблюдать их образование из растворов или же фиксировать его при экспериментальных работах в скважинах (Карпов, 1970). Сравнительное изучение особенностей цеолитовой минерализации на современных и древних гидротермальных месторождениях позволит выработать поисковые критерии на перспективные цеолитсодержащие площади, а также осветить некоторые вопросы генезиса цеолитов.

Паратунское месторождение термальных вод (Камчатка) является весьма благоприятным объектом для изучения цеолитов: более одной трети общего списка вторичных минералов, развитых на месторождении, составляет группа цеолитов. Возраст паратунского месторождения оценивается, по геологическим данным, примерно в один миллион лет. Термальные растворы, выведенные на поверхность скважины, в настоящее время относятся к типу слабощелочных сульфатно–натровых вод с максимальной температурой 104°C. Под воздействием гидротермальных растворов породы, вмещающие термы, претерпели гидротермальный метасоматоз с образованием основных вторичных минералов: альбита, эпидота, хлорита, кальшита, цеолитов. Эти минералы отмечаются в эффузивных и пирокластических породах, слагающих месторождение на всю изученную глубину. Они замещают вкрапленники, микролиты, основную или цементирующую массу исходных пород, развиты в трещинах, порах и кавернах. Пространственное положение вторичных минералов, развитых по исходному плагиоклазу, позволяет наметить метасоматическую зональность. С юга на север

<sup>1</sup> Названия типов даны по классификации Э.Э. Сендерова и Н.И. Хитарова (1970).

месторождения альбит-эпидотовая метасоматическая зона сменяется альбит-эпидот-цеолитовой с участками альбитовой и далее - альбит-цеолитовой. Однако эта зональность может быть показана только схематически, реальная картина, наблюдаемая на каждом конкретном участке, значительно сложнее. Так, например, на Среднепаратунском участке месторождения, в пределах изученной по скважинам альбит-эпидотовой метасоматической зоны можно выделить подзоны, в которых по плагиоклазу, помимо альбита и эпидота, развиваются пренит, хлорит, калиевый полевой шпат и ломонтит. Распространение подзон не связано с определенными уровнями глубин. Еще более беспорядочно распределение вторичных минералов, выполняющих трещинные и поровые пространства.

Среди минералов группы цеолитов на месторождении развиты ломонтит, десмин, гейландит, шабазит, сколецит, вайрацит, эпидесмин, анальцит, морденит, томсонит. По основным компонентам породы развиваются ломонтит, реже десмин, гейландит, анальцит. В трещинных и поровых пространствах встречаются все цеолиты. Количественное содержание цеолитов в породах колеблется от 1 до 80%, достигая максимума в зонах повышенной трещиноватости. Обычно в цеолитсодержащих зонах на долю цеолита приходится 1-5% всей породы. Трещинные и поровые пространства бывают нацело выполнены одним цеолитом или, чаще, цеолитом и другими вторичными минералами, или же несколькими цеолитами. Один и тот же цеолит образует по нескольким генераций в одной камере или трещине. Распределение цеолитов повторяет общую метасоматическую зональность: в направлении затухания гидротермального процесса, т.е. с юга на север, наблюдается тенденция к смене более высокотемпературной десмин-вайрацит-ломонтитовой ассоциации более низкотемпературной ломонтит-шабазит-сколецит-гейландитовой. На каждом отдельном участке месторождения различный набор вторичных цеолитов зависит от условий минералообразования.

Подобная же картина наблюдается в измененных породах других современных гидротермальных месторождений. С.И. Набоко и др. (1965) отмечают, что на Паужетском месторождении термальных вод (Камчатка) максимальное количество анальцита, сколецита, птилолита приурочено к глубинам до 142 м, ниже развит ломонтит. Однако реальные интервалы развития этих минералов в гидротермально измененных породах значительно шире (сколецит - 8-20, анальцит - 8-300, птилолит - 8-300 и ломонтит - 47-800 м). Как и на Паратунском месторождении, на Паужетском отмечается трещинный контроль в распределении цеолитов. Об этом свидетельствует приведенный С.И. Набоко (1963, рис. 22) разрез гидротермально измененных пород по скв. 13. Ломонтит встречается по всей скважине, за исключением зон окварцевания и серицитизации, обычно фиксирующих зоны тектонических нарушений.

Четко выраженная околотрещинная зональность в распределении цеолитов наблюдается на таких гидротермальных месторождениях, как Большое Банное (Камчатка), Вайотапу (Новая Зеландия), Йеллоустонский Парк (США).

Анализируя все данные о цеолитизации на современных гидротермальных месторождениях, можно прийти к выводу, что метасоматически измененные породы этого типа характеризуются лишь тенденцией к смене одного цеолита другим с глубиной. На различных месторождениях эта тенденция различна. Вайракейское: клиноптилолит + ломонтит → вайрацит; Паужетское: сколецит + анальцит + птилолит → ломонтит; Паратунское: шабазит + гейландит + сколецит + высококремнистые ломонтит и десмин → ломонтит + десмин + вайрацит.

Такое поведение цеолитов в метасоматитах современных гидротермальных месторождений закономерно: вторичное минералообразование в этих условиях зависит не только от температуры и давления, но и от скорости фильтрации минералообразующего раствора, скорости диффузии компонентов в системе раствор - порода, величины порового или трещинного пространства, концентрации того или иного компонента на конкретном участке минералообразования и т.д. Этими же причинами объясняется и то, что практически на всех месторожде-



Таблица

Цеолитовая минерализация пород при диагенезе осадков и гидротермальном преобразовании пород (черты сходства и разнятия)

Характеристика объекта	Диагенез	Гидротермальный процесс
Механизм образования	Диффузионное взаимодействие порового раствора с компонентами породы, свободный рост из поровых растворов	
	-	Свободный рост из трещинных растворов
Характер нахождения в породе	Замещают плагиоклаз, нефелин, стекло, пепловый материал. Выполняют поровые пространства	
	-	Выполняют также пустоты, трещины
Распространение	Региональное	
	выдержанное на большие расстояния на глубину и по простиранию	и локальное, не выдержанное на глубину и по простиранию
Распределение по породам	Равномерное	Максимальные количества приурочены к породам с пониженными фильтрационными свойствами
Зависимость состава цеолитов от состава пород	Четкая	Очень слабая
Зональность в распределении цеолитов	Зависит от глубины погружения	
	-	По простиранию пород вкост зон тектонических нарушений
	-	На элементарном участке породы как функция от фильтрационных свойств породы и состава термальных растворов в трещинных и поровых пространствах
Характер выполнения порового пространства	Обычно только один цеолит	Несколько цеолитов или несколько генераций одного и того же цеолита
Форма и размеры выделений	Соответствуют конфигурации порового пространства. Реже - идиоформные кристаллы размером несколько микрон	Хорошо образованные кристаллы размером от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров, реже скрытокристаллические агрегаты

(продолжение табл.)

Характеристика объекта	Диagenез	Гидротермальный процесс
Вариации химического состава	Незначительные, характерно присутствие высококремнистых разностей	Колебания состава большие: от максимального до минимального содержания данного элемента в минерале
Ассоциирующие минералы	Кальцит, хлорит, халцедон, монтмориллонит, опал	
	Щелочные полевые шпаты, фосфориты, карбонаты Fe и Mn, галлит, теардит, углеродное вещество и др.	Эпидот, пренит, апофиллит, альбит, кварц, гидрослюды, сульфиды. Пространственная ассоциация с рудными месторождениями
Темп осадконакопления	Низкий	Неравномерный в различных участках породы

ниях современных гидротерм отсутствует приуроченность определенных видов цеолитов к каким-либо определенным типам пород.

Другим наиболее распространенным типом цеолитовых месторождений являются месторождения, образовавшиеся в процессе диагенеза-эпигенеза осадков. В таблице приведены черты сходства и различия цеолитовой минерализации, образовавшейся при диагенезе и гидротермальном процессе. Механизм образования цеолитов при диагенезе и под действием термальных растворов в основном аналогичен (таблица). Главным образом это диффузионное взаимодействие поровых растворов с компонентами исходной породы и свободный рост из поровых растворов. Поэтому, если химический состав растворов и состав толщ пород, подвергшихся воздействию гидротерм или диагенезу, близок, то естественно ожидать образования сходных конечных парагенезисов вторичных минералов, что в идеальном случае и наблюдается. Однако процесс диагенеза и гидротермальный процесс геологически принципиально различны. Изучая цеолитообразование при гидротермальном процессе, необходимо учитывать не только состав исходных пород и растворов, температуру и давление, но и фильтрационные свойства исходных пород, динамику движущихся растворов, направление движения термальных потоков, характер взаимодействия поровых и трещинных растворов и другие факторы, которые отсутствуют при диагенетическом преобразовании пород. Эти причины приводят к существенным различиям цеолитизации, возникающей в результате диагенетического и гидротермального преобразования пород.

Благодаря равномерному пропитыванию поровыми растворами однородных толщ исходных пород, протяженных по мощности и по простиранию, а также благодаря стабильным физико-химическим условиям минералообразования и низкому темпу цеолитообразования при диагенетическом процессе образуются промышленно важные цеолитовые месторождения с равномерным распределением цеолитов по площади и на глубину. Цеолитовые парагенезисы вследствие этих же причин однообразны, и наблюдается четкая смена их в зависимости от изменения температуры и давления с глубиной погружения.

В условиях гидротермального процесса максимальное количество цеолитов приурочено к породам с пониженными фильтрационными свойствами; цеолиты, как правило, фиксируют наиболее проницаемые для восходящих термальных потоков тектонически нарушенные участки. Это обуславливает неравномерное

распределение цеолитовой минерализации по породе. Большие различия в физико-химической обстановке минералообразования в условиях трещинного, порового и микропорового пространств в элементарном участке породы, различная динамика растворов в этих пространствах и неоднородные условия массопереноса приводят к широким вариациям состава цеолитов и к разнообразному набору парагенетических ассоциаций вторичных минералов на одних и тех же глубинах. Поэтому промышленное значение цеолитопроявлений, образовавшихся в условиях гидротермального процесса, невелико. Промышленно важные месторождения в этих условиях могут образовываться только в редких случаях, при наличии одновременно сосуществующих восходящих термальных потоков и образованного ими термального озера, в котором идет осадконакопление.

По этим же причинам нам кажется нецелесообразным объединять породы, цеолитизированные при диагенезе осадков и при современном гидротермальном преобразовании в одно понятие региональной цеолитовой минеральной фации. Следствия этих двух процессов различны и различно их промышленное значение. Цеолитизация в условиях диагенетического процесса, как показано многими авторами (Коссовская, Шутов, 1963; Добрецов и др., 1972; и др.), не отвечает признакам регионально метаморфических фаций и фиксирует зоны позднего диагенеза (эпигенеза) или, реже, отвечает Р-Т-условиям низкотемпературного метаморфизма фации зеленых сланцев.

Анализируя наши данные, а также данные других исследователей (Костов и др., 1968, 1971; Голованов, Турсебеков, 1969; и др.), мы приходим к выводу, что в большинстве случаев цеолитопроявления, образованные при гидротермальном процессе в условиях, близких к наблюдаемым на Паратунском месторождении, относятся к одной из фаций формации пропилитов. Они могут быть генетически связаны с рудными месторождениями.

#### Литература

- Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Хлестов В.В. Фации регионального метаморфизма умеренных давлений. М., "Наука", 1972.
- Голованов И.М., Турсебеков А. Цеолиты Алмалыкского рудного района (УзССР). - Узбекск. геол. ж., 1969, № 4.
- Карпов Г.А. Экспериментальное минералообразование в геотермальных скважинах. - В сб. "Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов". М., "Наука", 1970.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Фации регионального эпигенеза и метагенеза. - Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 7.
- Набоко С.И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Набоко С.И., Карпов Г.А., Розникова А.П. Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование. - В сб. "Паужетские горячие воды на Камчатке". М., "Наука", 1965.
- Костов Ив., Маврудчиев Б., Ботев Св. Цеолитови минерализации в Източното Среднегорие. - Изв. Геол. Инст. Бълг. АН. сер. геохим., минерал., петрогр., кн. XVII. София, 1968.
- Костов Ив., Радонова Т.Г., Цонев Д. Цеолитизация в сенонский комплекс на Панаягурский район. - Изв. Геол. Инст. Бълг. АН. сер. геохим., минерал., петрогр., кн. XX. София, 1971.
- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., "Наука", 1970.

СТРУКТУРА И РАСТВОРИМОСТЬ БИОГЕННОГО  
КРЕМНЕЗЕМА

Для решения ряда проблем современного кремненакопления, диагенеза кремнистых осадков и генезиса некоторых кремнистых горных пород необходимы данные о строении и составе панцирей диатомовых водорослей, раковин радиолярий и скелетов стеклянных губок. Не менее важны сведения об их растворимости.

Эти вопросы освещены в ряде работ (Jørgensen, 1955; Lewin, 1961; Богоявленский, 1966; Coombs, a. o., 1967; Kamatani, 1971; Hurd, 1972; и др.), из которых известно, что растворимость скелетных остатков основных кремнийконцентрирующих организмов зависит: 1) от факторов среды (температуры, pH, концентрации растворенной кремнекислоты, гидродинамического режима и пр.); 2) от таксономической принадлежности, определяющей морфологические особенности скелета (в частности, его удельную поверхность), состав защитных пленок: кремнийорганических (Cooper, 1952), фосфорорганических (Мишук, 1972) и неорганических (Lewin, 1961), химический состав и структуру скелета.

В последнее время среди биологов укоренилась идея о кремнийорганическом составе скелетных остатков (Козлова, 1964; Решетняк, 1969; Петрушевская, 1971). По-видимому, последнее предположение основано на недоразумении. О.Г. Козлова, ссылаясь на работу С.В. Горюновой (1958), исследовавшей диатомовые водоросли методом люминесцентной микроскопии и обнаружившей люминесценцию панцирей *Coscinodiscus*, пишет: "С.В. Горюнова объясняет это явление наличием в панцире *Coscinodiscus* очень прочных кремнийорганических соединений типа пектиновых кислот" (Козлова, 1964, стр. 145). Однако пектиновые кислоты принадлежат к группе углеводов, а не кремнийорганических соединений.

Вероятно, растворимость биогенного кремнезема в значительной степени зависит от его кристалличности, т.е. от размера областей структурной упорядоченности (кристаллитов) и их количества в единице объема. Основанием для этой гипотезы являются следующие рассуждения. Растворимость кварца в воде при комнатной температуре составляет около 7 мг/л, а растворимость аморфного кремнезема при тех же условиях достигает 100–140 мг/л (Дэна, и др., 1966). Для аморфного кремнезема указывают и более значительные величины растворимости – 200 мг/л при pH=7,0 и температуре 22°C (Okamoto a. o., 1957) и до 236 мг/л (110 ppm Si) при pH=5,2–5,6 в дистиллированной воде при комнатной температуре (Krauskopf, 1956). Максимальная концентрация растворенной кремнекислоты в опытах Дж. Левина по растворению панцирей диатомовых, очищенных от защитных пленок, в разных средах и с различными pH достигнута после 100–140 суток растворения и равна 85–110 мг/л (Lewin, 1961). Таким образом, растворимость биогенного кремнезема является промежуточной между растворимостями кварца и химически приготовленного аморфного кремнезема, но более близка к последней.

В первом приближении кристалличность кремнезема должна быть обратно пропорциональна его гидратированности и насыщенности силанольными группами, ибо как считает Б.М. Мишук (1972, стр. 134), "присутствие в аморфном гидратированном кремнеземе силанольных групп  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ... ускоряет процесс растворения и увеличивает предельную растворимость кремнезема". Многие исследователи утверждают, что биогенный кремнезем находится в различных стадиях гидратации не только у разных организмов, но и в различных слоях скелета одной и той же особи (Jørgensen, 1955 и др.).

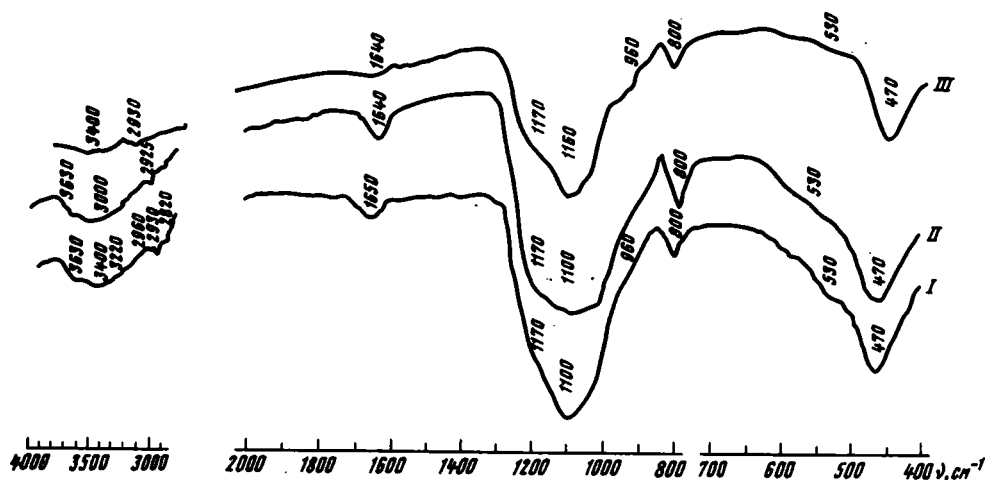
Нами были исследованы образцы четвертичных радиолярий, диатомовых водорослей и стеклянных губок, взятых из поверхностного слоя донных осадков

(коллекция Института океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР). Пробы диатомовых и радиоляриевых илов были нагреты до 80–90°C с перекисью водорода и триполифосфатом натрия. Затем были выделены методом декантации и промыты через сито 0,05 мм фракции, наиболее обогащенные органическими остатками. Чистота отмывки фракции > 0,05 мм контролировалась под микроскопом. Далее пробы были обнаружены 5%-ной HCl по методике Д. Франкенберга и Р.Джилса (Frankenberg, Giles, 1970), промыты и высушены при 105°C. Более половины образцов соляной кислотой не обрабатывалось. Спикулы стеклянных губок были отмыты от примеси и в некоторых случаях подверглись обработке 5%-ной HCl или 10%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Образцы в виде порошковых пленок были исследованы на инфракрасном спектрофотометре UR-10 M в диапазоне 5000 – 400 см<sup>-1</sup>. Основными полосами поглощения, присутствующими во всех спектрах, являются широкие размытые полосы около 1100 см<sup>-1</sup> (D<sub>1</sub>), 800 см<sup>-1</sup>, (D<sub>2</sub>) и 470 см<sup>-1</sup> (D<sub>3</sub>), характерные для "аморфных" разновидностей кремнезема (рисунок). Типично также присутствие полос поглощения около 3400 см<sup>-1</sup> и 1640 см<sup>-1</sup>, обусловленных OH-валентными и деформационными колебаниями молекул воды. Интересно отметить наличие плеча в области 960 см<sup>-1</sup>, вероятнее всего связанного с OH-деформационными колебаниями и особенно хорошо выраженного у стеклянных губок. Во многих спектрах присутствуют слабые полосы поглощения около 2963, 2930 см<sup>-1</sup>, 2860 и 2370 см<sup>-1</sup>, характеризующие присутствие силанольных R<sub>3</sub>-Si-OH групп и некоторые фосфорорганические соединения (Казизица, Куплетская, 1971).

Сравнение полученных данных с результатами исследования кремнийорганических соединений подтверждает предположение об участии последних в строении скелетных остатков организмов с кремниевой функцией. Следует учитывать, что доля кремнийорганических веществ значительно уменьшилась в связи с выносом этих веществ после гибели организмов в условиях океана и далее при последующей обработке в лаборатории.

Наши данные хорошо согласуются с результатами А.Каматани (Kamatani, 1971) в исследованной им области спектра. Различия касаются лишь присутствия четкого плеча 960 см<sup>-1</sup> в спектре спикул стеклянных губок, которое у А.Каматани не отмечено. Видимо, эти различия обусловлены различным видовым составом исследованных губок.



Спектры поглощения биогенного опала

I - диатомовые, ст. 389, гор. 0–4 м; II - радиолярии, ст. 5133; III - стеклянные губки, ст. 895

Таблица

Содержание молекулярной воды в биогенном кремнеземе

№ образца	Содержание молекулярной воды, %	№ образца	Содержание молекулярной воды, %
Спикулы стеклянных губок:		Диатомовые водоросли:	
895	9,72	389	5,25
X <sub>ш</sub>	10,00	413	8,03
Диатомовые водоросли:		гор. 10-11	
159-2, гор.	6,08	Радиолярии:	
10-11		5124	6,50
409	9,53	5133	2,20

Вероятно, отношения интенсивностей пиков  $D_2/D_1$  и  $D_3/D_1$  в первом приближении могут охарактеризовать кристалличность биогенного кремнезема, однако при этом необходимо исследовать образцы с одинаковой толщиной слоя и концентрацией вещества.

Наиболее чистые, судя по инфракрасным спектрам, образцы были переданы Р.А. Сапожникову для определения содержания молекулярной воды и В.С. Савенко для изучения растворимости. Исследование гидратированности биогенного кремнезема проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Перкин-Эльмер DSC-1B в температурном диапазоне 100-460°C. Основные результаты представлены в таблице.

Из рассмотрения приведенных данных следует, что исследованные образцы содержат молекулярную воду в количестве от нескольких до 10%, которая выделяется при нагревании до 150-160°C. В ряде образцов даже после вышеописанной обработки осталось значительное количество органических веществ, входящих в состав скелета. Количество выделившихся гидроксильных групп, к сожалению, определить не удалось.

Изучение растворимости биогенного кремнезема проводилось в полиэтиленовых сосудах, содержащих дистиллированную воду с pH=5,60. В течение опытов, продолжавшихся 63 дня, величина pH возрастала, достигнув в одном случае 7,05. Каждый раствор перемешивался через сутки. Концентрации растворенной кремнекислоты определялись методом фотоколориметрии по синему комплексу. Результаты опытов показали, что наши данные и сведения Дж. Левина (Lewin, 1961) совпадают. Наиболее интересными представляются следующие выводы, вытекающие из рассмотрения результатов опытов по растворимости:

- 1) биогенный кремнезем растворяется значительно медленнее, чем химически приготовленный аморфный;
- 2) скорость растворения диатомовых, радиолярий и стеклянных губок примерно одинакова, при этом ее изменения происходят очень неравномерно. Несмотря на то, что однозначной связи между скоростью растворения и количеством молекулярной воды выявить не удалось, значительно более высокая скорость растворения во второй половине опыта у образцов X<sub>ш</sub> и 895 объясняется, видимо, их высокой гидратированностью.

Вполне очевидно, что на ход растворения оказали влияние факторы, перечисленные в начале статьи, поэтому задача будущих исследований по растворимости биогенного кремнезема состоит в правильной оценке влияния отдельных факторов на скорость растворения.

В заключение авторы считают своим долгом выразить признательность Р.А. Сапожникову и В.С. Савенко за проведение важных экспериментов.

- Богоявленский А.Н. Распределение и миграция растворенной кремнекислоты в океане. — В сб. "Геохимия кремнезема". М., "Наука", 1966.
- Горюнова С.В. Особенности процессов автолиза у диатомовых водорослей. — Труды Океаногр. комис. АН СССР, 1958, № 3.
- Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии, т. III. Минералы кремнезема. М., "Мир", 1966.
- Казяцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УР-, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., "Высшая школа", 1971.
- Козлова О.Г. Диатомовые водоросли Индийского и Тихоокеанского секторов Антарктики. М., "Наука", 1964.
- Мицюк Б.М. Механизм растворения кремнезема и извлечение его из растворов в природных условиях. — Геохимия, 1972, № 9.
- Петрушевская М.Г. Радиолярии *Nassellaria* в планктоне Мирового океана. — В сб. "Радиолярии Мирового океана". Л., "Наука", 1971.
- Решетняк В.В. Радиолярии отряда *Phaeodaria* в современных донных осадках и древних отложениях. — В сб. "Ископаемые и современные радиолярии". Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1969.
- Coombs J., Spanis C., Volcani B.E. Studies on the biochemistry and fine structure of silica shell formation in diatoms. — Plant. physiol., 1967, v. 42.
- Cooper L.H.N. Factors affecting the distribution of silicate in the North Atlantic Ocean and the formation of the North Atlantic deep water. — J. Mar. Biol. Ass. U.K., 1952, v. 30.
- Frankenberg D., Giles R.T. Acid treatment of organic materials and the removal of calcium carbonate. — J. Sediment. Petrol., 1970, v. 40, N 3.
- Hurd D.C. Factors affecting solution rate of biogenic opal in seawater. — Earth and Planet. Sci. Letters, 1972, v. 15.
- Jørgensen E.G. Solubility of the silica in diatoms. — Physiol. plantarum, 1955, t. 8.
- Kamatani A. Solubility of biogenous silica. — The Ocean world. Proc. Joint Ocean Assembl. Tokyo, 1971.
- Krauskopf K.N. Dissolution and precipitation of silica at low temperature. — Geochim. et cosmochim. acta, 1957, v. 12, N 1/2.
- Lewin J.C. Dissolution of silica from diatom walls. — Geochim. et cosmochim. acta, 1961, v. 21, N 3/4.
- Okamoto G., Ocura T., Goto K. Properties of silica in water. — Geochim. et cosmochim. acta, 1957, v. 12, N 1/2.

Р. М. ЮРКОВА, А. Л. ДМИТРИК, А. Л. СОКОЛОВА

### КСНОТЛИТ ИЗ ОФИОЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА СЕВЕРНОГО САХАЛИНА

Ксонотлит был впервые обнаружен А.Раммельсбергом в 1866 г. на месторождении Тетела де Ксонотла в Мексике. Описанные позднее иклеит и джурпаит представляют собой изоструктурные разновидности ксонотлита, в которых кальций частично (до 4%) замещается магнием (Eakle, 1921; Taylor, 1954). Ксонотлит — водный кальциевый силикат цепочечной структуры волластонитового ряда с радикалом  $\text{Si}_6\text{O}_{17}$  (Мамедов, Белов, 1955). Минерал сравнительно редкий. В настоящее время известно не более 20 его находок. Большинство находок ксонотлита связано с основными и ультраосновными породами: в частности, на контакте гипербазитов с вулканогенно-осадочными породами и известняками, непосредственно в серпентинитах, а также в виде прожилков в габбро-диоритах трапшовой интрузии (Васецкий, Владимирова, 1958; Анненкова, 1964; Рябов, 1973). О'Брайен (O'Brien, 1973) описал ксонотлит, образовавшийся по волластониту на контакте родингитов с серпентинитами. В контактово-метасоматических породах Крестморе в Калифорнии ксонотлит найден в ассоциации со спёрритом, мервинитом, афвиллитом (Eakle, 1921). В

западной Гренландии ксонотлит в виде прожилков в ассоциации с пектолитом, натролитом, кальцитом выявлен в оливиновых платобазальтах и подушечных лавах (Kagur-Meller, 1969). Находки ксонотлита в Японии связаны с жадеит-содержащими альбититами (Imai et al., 1972). В лабораторных условиях ксонотлит синтезирован в довольно широком интервале температур 160–395°C и давлений – 70–225 атм. (Торопов и др., 1958; Buckner et al., 1960). При температуре выше 400°C он неустойчив при любых давлениях и замещается волластонитом. Экспериментальные данные, как и геологическая ситуация его нахождения позволяют отнести ксонотлит к средне- и высокотемпературным гидротермальным минералам. Дж. Гард (Gard, 1966) методом микродифракции электронов изучал синтетические и природные разновидности ксонотлита и установил существование четырех регулярных полиморфов этого минерала и двух полубеспорядочных, в структуре которых имеют место нерегулярные смещения кремнекислородных цепочек волластонитового типа на  $\pm \frac{b}{2}$  в плоскости (100). Сопоставление параметров ячеек разновидностей ксонотлита, синтезированных при сравнительно низких (160–180°C) и высоких (350°C) температурах показало, что последние имеют период повторяемости вдоль оси *c*, как правило, вдвое (иногда вчетверо), превышающий параметр *c* низкотемпературных модификаций. То обстоятельство, что для природных полиморфов ксонотлита из Шотландии, образовавшихся при заведомо высоких температурах, установлен такой же период *c*, позволяет предположительно, на основании данных о размерах ячейки минерала, судить об условиях его образования.

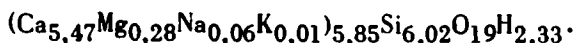
В данной работе приводятся результаты изучения ксонотлита, впервые обнаруженного авторами в породах офиолитового комплекса п-ова Шмидта (Северный Сахалин). Ксонотлит здесь приурочен к зоне линейно вытянутых вдоль береговой линии Охотского моря серпентиновых протрузий, которые пересекают породы диабазово-спилитовой формации либо внедряются на контакте массивов габброидов сложного состава и пород диабазово-спилитовой серии (преимущественно туфобрекчий). В первом случае ксонотлит образует прожилки и контактные оторочки мощностью 3 – 10 см в краевых частях родингитов, прорезающих серпентиниты. Родингиты, представляющие собой ассоциацию кальциевых силикатов (гранаты, диопсид, пектолит, пренит, датолит), сформированы в результате биметасоматических реакций на контакте жильных габбро-долеритов с гипербазиитами. В другом случае тонкие (до 3 см) прожилки ксонотлита секут зеленокаменноизмененные диориты в непосредственной близости к серпентинитам. Морфологически ксонотлит из родингитов представляет собой белый, иногда слаборозоватый волокнистый минерал. Волокна в общем ориентированы вдоль прожилков, а сами прожилки и оторочки – вдоль контактной плоскости на границе родингитов и серпентинитов. В диоритах, наряду с продольно ориентированными волокнистыми агрегатами встречаются радиальные и сферолитовые образования диаметром до 2–3 см. Это полупросвечивающий минерал с шелковистым блеском и занозистым изломом. При микроскопических исследованиях обеих морфологических разновидностей обнаруживается прямое погасание и положительное удлинение волокон. Показатели преломления по  $N_g = 1,594 \pm 0,001$ ;  $N_p = 1,585 \pm 0,001$ ;  $N_g - N_p = 0,009$ . Минерал оптически положительный, с малым углом оптических осей. При термографических исследованиях обнаруживается эндотермический пик в интервале 840–860°C, связанный с потерей конституционной воды и переходом в новую минеральную фазу –  $\beta$ -волластонит (Imai et al., 1972). Потеря воды составляет 3,33%, что сопоставимо с данными химического анализа (см. табл. 2). Данные ИК-спектроскопии в областях 1300–800 и 3000–4000  $\text{см}^{-1}$  близки к приведенным в литературе данным для этого минерала (Imai et al., 1972).

Принадлежность исследуемого минерала к ксонотлиту однозначно установлена по результатам его изучения методами дифракции рентгеновских лучей и электронов. Дифрактограмма порошковых образцов (табл. 1) характеризуется совокупностью отражений, межплоскостные расстояния и относительные интенсивности которых вполне удовлетворительно совпадают с соответствующими



данными, приведенными для ксонотлита другими исследователями. Как видно из табл. 1, на порошкограмме выделяются главным образом отражения типа  $h0l$ , однако несколько рефлексов общего типа позволили определить следующие параметры ячейки минерала из родингитов (обр. 293):  $a = 16,96$   $b = 7,37$ ;  $c = 6,99$  Å. Более детальная информация о параметрах ячейки и степени упорядоченности структуры исследуемых образцов ксонотлита была получена с помощью метода микродифракции электронов. Прежде всего выяснилось, что волокна не являются структурно однородными, так как для одного и того же образца выявлены как строго регулярные структуры, так и неупорядоченные структуры, дифракционные картины которых содержат диффузные максимумы при  $k=2n+1$ . Измерение параметров ячейки ксонотлита из диоритов показало, что для него  $c = 14,0$  Å, в то время как для образцов ксонотлита из родингитов удвоение периода  $c$  установлено не было.

Химический состав ксонотлита из родингитов приведен в табл. 2. Для сравнения в этой же таблице приведены данные по химическому составу джурпайта из Крестморе (Калифорния), ксонотлита из Охми (Япония) (Eakle, 1921; Imai, 1972). После исключения из общего состава примеси кальцита (установленного данными дифрактометрии) и фосфорсодержащего минерала - подолита была рассчитана структурная формула минерала:



Структурная формула ксонотлита из Японии  $(\text{Ca}_{5,83}\text{Na}_{0,01})(\text{Si}_{5,99}\text{Al}_{0,01})\text{O}_{19}\text{H}_{2,33}$  по относительному содержанию катионов хорошо согласуется с приведенной выше.

Условия нахождения ксонотлита в виде прожилков, рассекающих зеленокаменноизмененные диориты вблизи контакта с протрузиями серпентинитов, вы-

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные межплоскостные расстояния, индексы и интенсивности отражений на дифрактограмме неориентированного образца ксонотлита (обр. 293)

$l$	$d_s$	$d_p$	$hkl$	$l$	$d_s$	$d_p$	$hkl$
2	8,5	8,475	200	0,5	1,87	1,883	900
18	6,9	6,991	001	2	1,84	-	040
1	5,4	5,393	201	5	1,82	1,819	901
1	4,71	-	-	2	1,75	1,748	400
5	4,25	4,238	400	9	1,70	1,695	10.0.0
0,5	4,03	-	-	1,5	1,68	1,679	703
0,5	3,89	-	-	2,5	1,65	1,647	10.0.1
35	3,63	3,625	401	1	1,63	-	
5	3,50	3,497	002	7	1,57	1,568	
80	3,23	3,231	202	1	1,53	1,525	
10	3,08	-	320	1,5	1,516		
5	3,03	Кальцит		1	1,42	1,417	
7	2,82	2,825	600	1,5	1,41	1,410	
20	2,69	2,697	401	4	1,39	1,398	
7	2,63	2,620	601	1,5	1,35	1,357	
3	2,49	-	122	100	1,330	1,328	
10	2,329	2,331	003	3,5	1,30	1,304	
20	2,25	2,247	203	1	1,25	1,253	
6	2,04	2,042	403	2	1,22	1,222	
6	1,94	1,95	721				

Таблица 2

Химический состав (в вес. %) ксонотлитов Сахалина, Японии, Калифорнии

Окислы	о. Саха- лин	Япония	Кали- форния	Окислы	о. Саха- лин	Япония	Кали- форния
SiO <sub>2</sub>	48,46	50,68	48,87	Na <sub>2</sub> O	0,2	0,03	-
TiO <sub>2</sub>	Нет	Нет	Нет	K <sub>2</sub> O	0,13	Сл.	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	0,05	"	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,76	2,96	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	0,05	1,04	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,47	0,22	7,89
FeO	"	0,04	-	CO <sub>2</sub>	2,08	-	-
MnO	0,01	-	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,49	-	-
CaO	44,05	46,02	38,66				
MgO	1,52	Сл.	4,19	Сумма	100,21	100,05	99,61

жатых в твердом состоянии, позволяют считать его низкотемпературным образованием, что согласуется с выводами относительно его генезиса, исходя из параметров элементарных ячеек минерала в соответствии с представлениями Дж. Гарда (Gard, 1966). В противоположность этому ксонотлит, для которого не было установлено удвоение периода *c*, слагает контактные оторочки в краевых частях родингитов. Формирование родингитов в результате биметасоматических реакций предполагается в интервале температур 430–470°C (O'Brien, 1973).

Исходя из этого, можно ожидать, что ксонотлит образовался в заключительную фазу метасоматического процесса или в высокотемпературных гидротермальных условиях.

Таким образом, литературный обзор и результаты исследований образцов ксонотлитов Сахалина показывают, что этот минерал может быть использован в качестве индикатора геологических условий формирования вмещающих пород и комплексов. Изучение полиморфов природных ксонотлитов методом дифракции электронов предполагается продолжить.

#### Литература

- Анненкова Г.А. Ксонотлит из Кельбаджарского района Азербайджанской ССР. – Труды Мин. музея АН СССР, 1964, вып. 15.
- Васецкий И.П., Владимиров Б.Н. Тамватвэмский ксонотлит. – В кн. "Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР". Магадан, 1958.
- Мамедов Х.С., Белов Н.В. Кристаллическая структура ксонотлита. – Докл. АН СССР, 1955, т. 104, № 4.
- Рябов В.В. Пектолит и ксонотлит из Талнахской дифференцированной трапповой интрузии. – Геол. и геофиз., 1973, № 9.
- Торопов Н.А., Никогосян Х.С., Бойкова А.И. Синтез и исследование некоторых свойств гиллебрандита и других гидросиликатов кальция. – Труды Пятого Совещ. по эксп. и техн. минерал. и петрогр., М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Buckner D.A., Roy D.M., Roy R. Studies in the system CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O the CaSiO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O. – Amer. J. Sci., 1960, v. 258, p. 132.
- Eakle A.S. Jurupaite – a new mineral. – Amer. Mineralogist, 1921, v. 6, N 7.
- Gard J.A. A system of nomenclature for the fibrous calcium silicates and a study of xonotlite polytypes. – Nature, 1966, v. 211, N 5053.

- Imai N., Otsuka R., Chihara K., Nakamura T., Tanaka K. Xonotlite from the Ohmi district Niigata Prefecture, Japan. — J. Japan Assoc. Mineral. Petrogr. Econ. Geol., 1972, v. 67, N 3.
- Karup-Møller S. Xonotlite-pectolite-and natrolite-bearing fracture veins in volcanic rocks from Nugsuaq West Greenland. — Medd. Grønland, 1969, bd 186, N 2.
- O'Brien J.P., Rodgers K.A. Xonotlite and rodingites from Wairere, New Zealand. — Mineral. Mag., 1973, v. 39.
- Thayer T.R. Serpentinization considered as a constant volume metasomatic process. — Amer. Mineralogist, 1966, v. 51, N 5-6.
- Taylor H.F.W. The identity of jurupaite and xonotlite. — Mineral. Mag., 1954, v. 30, N 224.

И. П. ХАДЖИ, С. С. ГОРОХОВ

## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГРАФИТИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Работами последних лет можно считать доказанным, что большинство "черных", графитисто-углистых, пород древних отложений обязано своим происхождением жизнедеятельности организмов, широко распространенных в докембрийское время. Как правило, преобразование органических соединений под воздействием более поздних геологических процессов столь велико, что в ряде случаев скрывает их первичную природу. Воссоздание эволюции перехода органическое вещество → графит возможно по ряду косвенных признаков: на основе геологических, минералого-петрографических, геохимических и других методов (Jeffery a.o., 1966; Сидоренко А.В., Сидоренко Св.А., 1968, 1971; Сидоренко А.В. и др., 1972). Общую схему перехода можно представить путем экспериментального моделирования вероятного процесса графитизации органических остатков.

Экспериментальными работами японских, а также наших исследователей было показано, что на графитизацию органических соединений, кроме температуры, активное воздействие оказывает давление (Inagaki a.o., 1968; Горохов и др., 1973). Растительные остатки, подвергнутые опытам, относятся к группе кислородсодержащих, трудно графитизирующихся кислородных соединений. Полимеризация их осуществляется в твердой фазе; начальная ориентация ароматических слоев затруднена. При нагреве в атмосфере воздуха органические вещества этого типа графитизируются при температурах 2700 – 3000°C (Касаточкин, Ларина, 1957; Вульчин, 1969). Нагрев в атмосферных условиях при температурах, заведомо превосходящих температуры самых высоких ступеней метаморфизма, не приводит к их сколько-нибудь заметной графитизации. Одновременное воздействие на растительные остатки температуры и давления, обуславливает перестройку биогенного углерода в структуру графита при температурах выше 1000°C даже в кратковременных опытах. Роль давления оказывается решающей в повышении скорости графитизации при относительно низких температурах. Этот процесс нами хорошо прослежен на экспериментальных образцах по изменению строения дифракционных линий и подтверждается также изучением методом электронной микроскопии.

Исследования были проведены на электронном микроскопе ИЕМ-6А. Препарат сухим способом наносился на коллодиевую подложку и просматривался в диапазоне увеличений от 10 000 до 85 000. Последовательное преобразование органического вещества при выдерживании его в течение 20 минут при постоянном давлении и меняющейся температуре характеризуется изменением строения дифракционной линии, соответствующей плоскости отражения графита (002). Как явствует из анализа дифрактограмм (рисунок), при низких температурах в образце не происходит заметного изменения. На снимке фиксируется спутанно-волокнистая, пластинчатая масса обуглившегося растительного детритуса без признаков графитизации. Очевидно, при этих температурах сте-

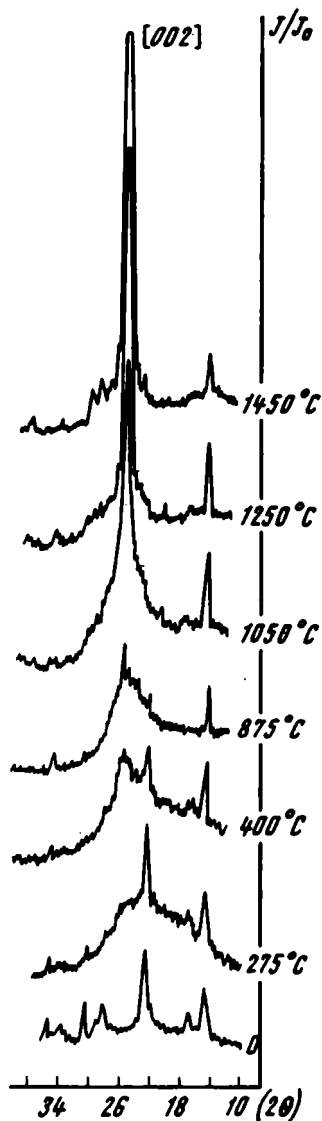
Дифрактограмма образцов растительного детритуса, обработанного при различных температурах (P - 15 катм, 20 мин.)

пень графитизации вещества практически не меняется и еще не существуют развитые гексагональные слои углерода, способные переходить в структуру графита. На дифрактограмме такие образцы характеризует пик (002) малой степени развития (см. рисунок). С повышением температуры до 875°C и затем до 1050°C при постоянном давлении в 15 катм происходит начальная графитизация органического вещества, хорошо фиксируемая на рентгенограммах ростом пика (002). Первое появление зародышей кристаллов графита отмечено в опытах при T - 875°C. На фотографиях (табл. I, а,) отчетливо видно, как среди спутанно-волоконистой пластинчатой массы появляются зародыши и мелкие кристаллы графита округлой, гексагональной формы, образующие небольшие группы и агрегатные скопления.

С увеличением температуры происходит укрупнение кристаллов графита, достигающих предельных размеров при P - 15 катм и T - 1250-1450°C. Этот процесс хорошо подтверждается как дифрактометрическими исследованиями - ростом пика (002), так и данными электронной микроскопии. Кристаллы графита отчетливо гексагональной, чаще ромбической или квадратной формы фиксируются в опытах при температурах 1050-1250°C (табл. I б, II а). Совершенные кристаллы графита отмечены при температурах более 1250°C (табл. II, а). Как видно на фотографиях, лишь эти кристаллы графита можно сравнить с совершенными кристаллами природных образцов графита из древних толщ Уралтау, метаморфизованных в условиях зеленосланцевой и амфиболитовой фаций метаморфизма (табл. III, а, б).

Как мы уже отмечали, в образцах, обработанных при высоких температурах в атмосферных условиях в течение нескольких часов, образования кристаллов не происходит. Дифрактограмма фиксирует появление пологого гало без пиков (002), (004), характеризующих появление структуры графита. Электронно-микроскопическое изучение таких образцов позволило установить интенсивную углефикация растительного детритуса и преобразование его в плохо просвечивающую массу без признаков зарождения кристаллов графита.

В природе процессы углефикации и графитизации протекают исключительно медленно. Органические остатки, попавшие в осадочные породы, проходят в процессе эволюции этих пород две неразрывные стадии преобразования: углефикацию в процессе диагенеза и эпигенеза пород и графитизацию в условиях метаморфизма. Для протекания химической реакции необходимо, чтобы элементарные частицы реагирующего вещества для преодоления энергетического барьера имели некоторый минимум кинетической энергии, т.е. энергию активации



(Вульчин, 1969). С повышением температуры количество "активированных" молекул растет, что служит причиной ускорения протекания реакции. В условиях эксперимента этот барьер был преодолен в краткосрочных опытах путем приложения высоких температур и высоких давлений. В природе при относительно низких термобарических параметрах на первое место выступает фактор времени, исчисляемый геологическими периодами. Длительность процесса графитизации обуславливает полный переход органических остатков в поликристаллический агрегат графита даже при относительно низких термодинамических параметрах, соответствующих параметрам метаморфизма фации зеленых сланцев.

В природе, однако, возможны случаи быстротечного перехода органических соединений в графит. Речь идет о контактовом воздействии магматических расплавов на вмещающие породы, содержащие органику. Высокая энергетическая активность интрузий основного и ультраосновного состава во время их становления многократно ускоряет процесс преобразования органических остатков. На основе проведенных экспериментов можно предполагать, что перестройка биогенного углерода в структуру графита в этом случае может произойти в течение нескольких минут. Примером подобного явления ассимиляции органического вещества интрузиями ультрабазитов и превращения его в графит могут служить ксенолиты углисто-графитовых пород Оспинского массива в Восточном Саяне (Коржинский, 1967). Не исключено, что при соответствующих условиях этот процесс может пойти еще дальше — до перехода графита в структуру алмаза.

#### Литература

- Вульчин Е.И. О процессе графитизации в условиях метаморфизма горных пород. — Минер. сб. Львовск. ун-та, 1969, вып. 4, № 23.
- Горохов С.С., Петрова Н.И., Коваленко В.С. Экспериментальное изучение эволюции биогенного углерода при высоких температурах и высоких давлениях. — Докл. АН СССР, 1973, т. 209, № 1.
- Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Кинетика термического разложения и структурные превращения ископаемых углей. — Докл. АН СССР, 1957, т. 113, № 6.
- Коржинский А.Ф. Природа графита в гипербазитах Оспинского массива в Восточных Саянах. Киев, "Наукова Думка", 1967.
- Сидоренко А.В., Сидоренко Св.А. О распространности предполагаемого биогенного углерода в докембрии. — Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 1.
- Сидоренко А.В., Сидоренко Св.А. Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах и некоторые геологические проблемы. — Сов. геол., 1971, т. 5.
- Сидоренко А.В., Борщевский Ю.А., Сидоренко Св.А., Устинов Н.К., Полова Н.К. Изотопный состав элементарного углерода из метаморфических пород докембрия. — Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 2.
- Jeffery P.M., Gorupston W., Greenhalgh D., Larter J. On the carbon-13 abundance of limestone and coals. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1966, v.7.
- Inagaki M., Kamiga K., Noda T. Investigations of experimental arrangements and results in the heat treatments of Carbon under high pressures. *Kogyo kogaku Lassni*, 1958, t.71, N 5.

М. Я. КАЦ

**НОВЫЙ ПОДХОД В МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ  
ЗЕРНИСТЫХ ИЛИ ПЛАСТИНЧАТЫХ «МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ»  
ОБРАЗЦОВ**

Информацию о вещественном составе зернистых пород получают при исследовании физико-химическими методами либо породы, либо слагающих ее минералов, выделяемых из нее в лучшем случае в виде мономинеральных образцов, либо отдельных индивидов минералов. Опираясь средними параметрами для мономинеральных образцов, исследователь, естественно, предполагает, что разные зерна в них имеют идентичные физико-химические свойства. Эта, казалось бы, само собой разумеющаяся предпосылка оказалась неправильной. На примере исследования каркасных и слоистых минералов установлено, что практически в каждом природном мономинеральном образце имеются разные типы зерен, физико-химические свойства которых не идентичны; иными словами, можно утверждать, что по физико-химическим свойствам "мономинеральные" образцы гетерогенны.

Развитие техники эксперимента по разделению минералов к настоящему времени оказалось таким, что выделение из мономинеральных образцов разных типов зерен наиболее точно осуществляется в гравитационном градиентном поле — в гравитационных градиентных трубках и в колонках жидкости со ступенчатым изменением плотности. Градиентные трубки описаны (Кац, 1966), и на них мы останавливаться не будем. Ступенчатое изменение плотности жидкости можно получить и в цилиндре, и в конусе (Кац, 1972, 1973). Таким методом мы исследовали, в частности, все глаукониты. В шлифованной пробке конической колбы впаяны воронка с капилляром до дна и боковой отросток. На дно вводится исследуемый образец. Если через воронку на дно вливать постепенно и последовательно все более тяжелые жидкости, то каждый раз будут всплывать те зерна из образца, которые легче данной жидкости. Зерна с плотностью между их значениями для двух смежных жидкостей собираются в страту на их стыке. Путем вливания на дно более тяжелой жидкости зерна из каждой страты собирают через боковой отросток. Наиболее тяжелую и наиболее легкую требуемые жидкости готовят с помощью реперов плотности<sup>1</sup>, а все промежуточные — путем их смешения в соответствующих пропорциях; работа ведется со смесью бромформа с диметилформамидом. В проведенных опытах были разделены мономинеральные образцы глауконита.

Новый подход к исследованию мономинеральных образцов состоит в том, что физико-химическими методами анализируют не исходный образец, а разные типы зерен, выделенные из него.

Исследовались порообразующие минералы как каркасного, так и слоистого строения: кварц, халцедон, полевой шпат, мусковит, биотит, глауконит и др. Указанные минералы принадлежали кристаллическим породам, сформированным при высоких значениях  $P-T$  (кварц, полевые шпаты, биотит, мусковит, выделенные из гранитов, гнейсов и кристаллических сланцев), осадочным и (или) осадочно-метагенезированным образованиям, в которых перечисленные минералы фигурировали либо как терригенные компоненты (кварц, полевые шпаты, мусковит, биотит), либо аутигенные (кварц, полевые шпаты, мусковит,

<sup>1</sup> О реперах плотности см. в статье М.Я. Каца и др. в наст. сборнике.

глаукоцит, агрегатные зерна халцедона и кварца в кремнистых породах и др.). Общее число детально исследованных образцов минералов около 300.

Во всех случаях установлена гетерогенность "мономинеральных" образцов, причем их плотностные свойства всегда характеризуются гистограммой распределения зерен по плотности.

Остановимся кратко на некоторых результатах исследования кварца, глаукоцита и биотита, в которых показано, что плотность минерала является структурно-чувствительным параметром. Разные типы зерен, выделенные по плотности из состава мономинеральных образцов, могут отличаться по микропорам, газовой-жидким и твердым включениям, а также по другим дефектам структуры (кварц, полевые шпаты, биотит), по разрушаемости и растворимости (кварц), химическому составу (глаукоцит, биотит), параметрам структуры и наличию смешанослойных минералов (глаукоцит, биотит). Абсолютный возраст, определяемый для разных типов зерен мономинерального образца, может быть значительно различным (глаукоцит, биотит).

Наиболее детально этим методом был исследован кварц (Кац, Шутов, 1963; Кац, Каждан, 1967; Кац, Кац, 1969; Кац и др., 1971; Кац, Симанович, 1974; см. также статью М.Я.Каца и др. в наст. сборнике). Каждый мономинеральный образец кварца делили на 8-10 плотностных фракций с интервалами плотности  $\sim 0,005 \text{ г/см}^3$ . Затем плотностные фракции исследовали микроскопически, а в ряде случаев и другими методами.

Был проведен статистический анализ плотностных свойств и минералогии включений более ста образцов кварца из эталонной коллекции кристаллических горных пород (Кац, Симанович, 1974) и рассчитаны усредненные гистограммы распределений по плотности зерен кварца из пород данного генезиса (рис.1). Черточкой показано положение опорного репера плотности из оптически чистого кварца. Зерна, лежащие по левую сторону репера, содержат преимущественно газовой-жидкие включения минералообразующей среды, и тем больше, чем меньше плотность. Зерна, лежащие по правую сторону репера, содержат преимущественно включения более тяжелых минералов, и тем больше, чем больше плотность. Другие дефекты структуры влияют на плотность зерен

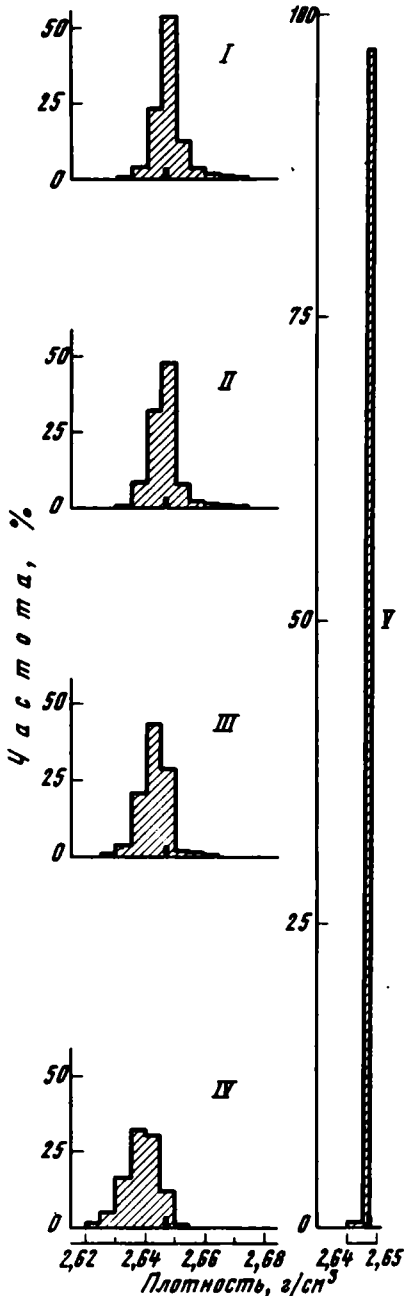
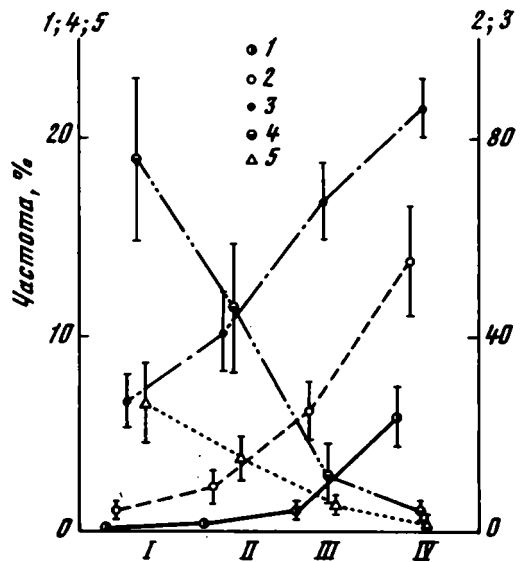


Рис. 1. Усредненные гистограммы распределения по плотности зерен кварца

- I - метаморфических пород (37 обр.);
- II - древних гранитоидов (29 обр.);
- III - молодых гранитоидов (12 обр.);
- IV - из кварцевых жил (23 обр.);
- V - оптически чистого жильного кварца (2 обр.)

Рис. 2. Типоморфные особенности кварца кристаллических горных пород, зависящие от процента зерен, находящихся в определенной области плотности

Вертикальные черточки - доверительные границы с вероятностью 95%. Плотности зерен кварца (в г/см<sup>3</sup>): 1 - < 2,635; 2 - < 2,640; 3 - < 2,645; 4 - > 2,650; 5 - > 2,655; I - метаморфические породы; II - древние гранитоиды; III - молодые гранитоиды; IV - кварцевые жилы



кварца в меньшей степени, чем включения. На кривых видно, что имеются два типа жильного кварца: 1) жильный кварц (см. рис. 1, IV), в котором плотность зерен, лежит в широких пределах (от ~ 2,62 до ~ 2,66 г/см<sup>3</sup>). Это обусловлено в основном газовой-жидкими включениями минералообразующей среды, в меньшей степени - включениями других минералов; в подавляющем большинстве случаев плотность зерен этих образцов меньше плотности оптически чистого кварца 2,6477 г/см<sup>3</sup>; 2) жильный кварц (см. рис. 1, V), состоящий в основном из оптически чистых зерен, плотности которых лежат в узком интервале (2,645-2,648 г/см<sup>3</sup>). Этот тип жильного кварца мы рассматривать не будем. По положению репера видно, что при переходе по ряду: метаморфические породы - древние гранитоиды - молодые гранитоиды - жильный кварц - усредненные гистограммы сдвигаются в область меньших плотностей. Большая точность выделения разных плотностных фракций из мономинеральных образцов позволила установить серию плотностных типоморфных особенностей кварца кристаллических горных пород разного генезиса, в том числе по статистическим характеристикам плотности, по отдельным частотам распределений и градиентам распределений в некоторых областях плотности.

Остановимся только на одном примере (рис. 2). По оси ординат отложены усредненные значения (по всем исследованным образцам) процента кварца, плотности зерен которых лежат в определенной области. Например, в области < 2,645 г/см<sup>3</sup> в кварце метаморфических пород такого типа зерен ~ 25%, древних гранитоидов ~ 40%, молодых гранитоидов ~ 70% и в жильном кварце ~ 85%; в области > 2,650 г/см<sup>3</sup> соответственно ~ 18, ~ 12, ~ 3 и ~ 1,5%; причем доверительные границы этих величин (вертикальные черточки) с вероятностью 95% не перекрываются. Аналогичная картина имеет место и для других областей плотности, а также и для других плотностных типоморфных особенностей кварца.

На рис. 3 показаны результаты статистического анализа включений в зернах кварца полуколичественным методом по шестибальной системе. По оси абсцисс отложена плотность зерен кварца, по оси ординат - индекс, пропорциональный проценту объема зерен кварца в определенном интервале плотности, занятом данным включением. Кривые отражают газовой-жидкие включения минералообразующей среды (1) и суммарные включения более тяжелых, чем кварц, минералов (2). При переходе от метаморфических пород к древним гранитоидам, молодым гранитоидам и жильным кварцам газовой-жидкие включения увеличиваются, а включения более тяжелых минералов уменьшаются, причем кривые имеют специфическую приуроченность к шкале плотности. Результаты



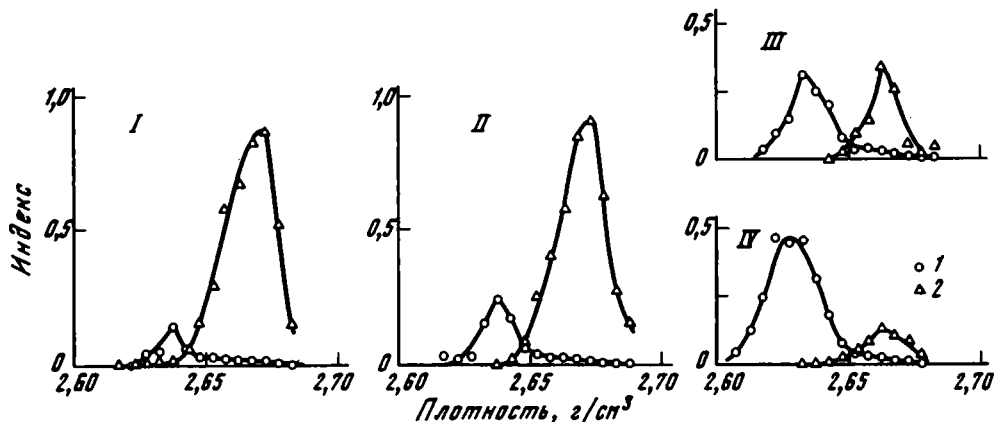


Рис. 3. Суммарные значения содержания включений в зернах кварца из пород разного генезиса

По ординате показаны индексы, пропорциональные усредненным значениям процента от объема кварца в данном интервале плотности, занятого включениями минералообразующей среды, по абсциссе — всеми более тяжелыми, чем кварц, минеральными включениями (в расчете на все исследованные образцы кварца из пород данного генезиса); 1 — газопо-жидкие включения минералообразующей среды; 2 — суммарные включения минералов, более тяжелых, чем кварц; I — кварц метаморфических пород; II — кварц древних гранитоидов; III — кварц молодых гранитоидов; IV — жильный кварц

статистического анализа плотностных свойств и включений, выполненного разными методами с одними и теми же образцами, целиком коррелируются. Эти результаты экспериментов позволили выявить также ряд типоморфных особенностей кварца (из указанных четырех типов пород), обусловленных включениями (Кац, Симанович, 1974).

Ряд экспериментов был выполнен с целью выяснения механизма изменения плотностных свойств кварцевого песка при разрушении. Природный, многократно переотложенный кварцевый песок размерной фракции 0,2–0,31 мм (Новоселовский карьер, Харьковская область, дер. Новая Водолага) был тщательно разделен на разные плотностные фракции. Каждая размерно-плотностная фракция подверглась разрушению. Оказалось, что и в исходной, и в образующихся более мелких размерных фракциях появились зерна большей плотности, которых не было в исходной разрушаемой фракции. Аналогичные результаты были получены при разрушении различных исходных размерно-плотностных фракций.

Из всех экспериментов следует, что при любом разрушении всегда идут два параллельных процесса: изменение granulометрии и изменение плотностных свойств кварцевого песка (плотность зерен всегда приближается к плотности оптически чистого кварца). Изменение плотностных свойств кварцевого песка при разрушении обусловлено смещением плотности зерен в сторону плотности оптически чистого кварца и различной разрушаемостью зерен разной плотности (более легкие и более тяжелые зерна разрушаются быстрее, чем оптически чистые)<sup>1</sup>.

Результаты статистического анализа плотностных свойств и включений в зернах кварца кристаллических горных пород в совокупности с основными закономерностями изменения плотностных свойств кварцевого песка при разрушении дают физическую картину процесса вызревания кварца в терригенных породах при разрушении. Эти результаты также являются физическими осно-

<sup>1</sup> О деталях экспериментов см. статью М.Я. Каца и др. в наст. сборнике.

ваниями для использования плотностных свойств терригенного кварца при корреляции и палеогеографических реконструкциях, особенно при определении источников сноса (Кац, Шутов, 1963; Кац, Каждан, 1967; Конев, Чалов, 1972; Анфимов, Силантьев, 1972; Анфимов, 1973).

Описываемый новый подход при минералогических исследованиях мономинеральных образцов оказался очень перспективным при анализе генезиса глобулярного глауконита (Shutov a.o., 1972; см. также статью В.Д.Шутова и др., в наст. сборнике). В частности была исследована кристаллохимическая гетерогенность мономинеральных образцов глауконитов в зависимости от условий их образования и постседиментационного изменения.

Остановимся кратко на перспективности применения нового подхода в минералогических исследованиях к определению абсолютного возраста калий-аргоновым методом по глаукониту и биотиту. Известно, что такого типа измерения проводятся на мономинеральных образцах; для некоторых древних пород в результате вторичной перекристаллизации получаются заниженные значения абсолютного возраста по сравнению с геологическими данными. Абсолютный возраст поэтому в ряде случаев следует определять не по мономинеральному образцу, а по тем типам зерен из него, которые претерпели наименьшие вторичные изменения (Кац, 1967, 1968; Katz, 1967, 1970).

На рис. 4 приведены результаты исследования мономинерального образца биотита, выделенного общепринятыми методами из древней породы (очковый гнейс, Южный Урал, протерозой). Образец разделен на плотностные фракции методом ступенчатого изменения плотности. По разным фракциям измерены химический состав и абсолютный возраст, а также проведен рентгеноструктурный анализ. Значения абсолютного возраста для различных плотностных фракций оказались различными (измерены М.М. Аракелянц в лаборатории абсолютного возраста ИГЕМ АН СССР под руководством Л.Л. Шанина). Это в основном обусловлено тем, что при перекристаллизации по некоторым типам чешуек биотита образовался хлорит. В плотностной фракции 2,95–3,00 г/см<sup>3</sup> хлорит отсутствует. В следующей более легкой фракции 2,88–2,95 г/см<sup>3</sup> обнаружены лишь небольшие признаки хлоритизации. С дальнейшим уменьшением плотности чешуек биотита концентрация хлорита в них резко увеличивается. Содержание SiO<sub>2</sub> увеличивается, а содержание остальных компонентов структу-

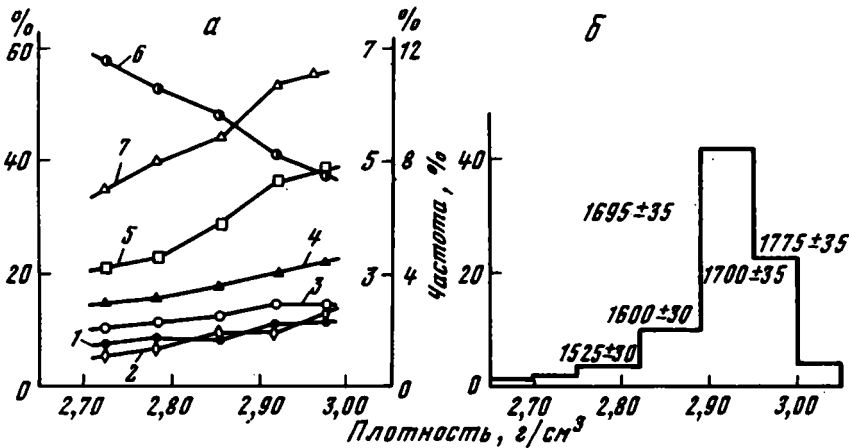


Рис. 4. Зависимость ряда компонентов химического состава биотита от их плотности (а) и гистограмма распределения биотита по плотности (б)

1 - TiO<sub>2</sub>; 2 - FeO; 3 - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO; 4 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 - K<sub>2</sub>O; 6 - SiO<sub>2</sub>; 7 - MgO. Абсолютный возраст (млн. лет) измерен по плотностным фракциям биотита; рассчитано его среднее значение (с учетом гистограммы)

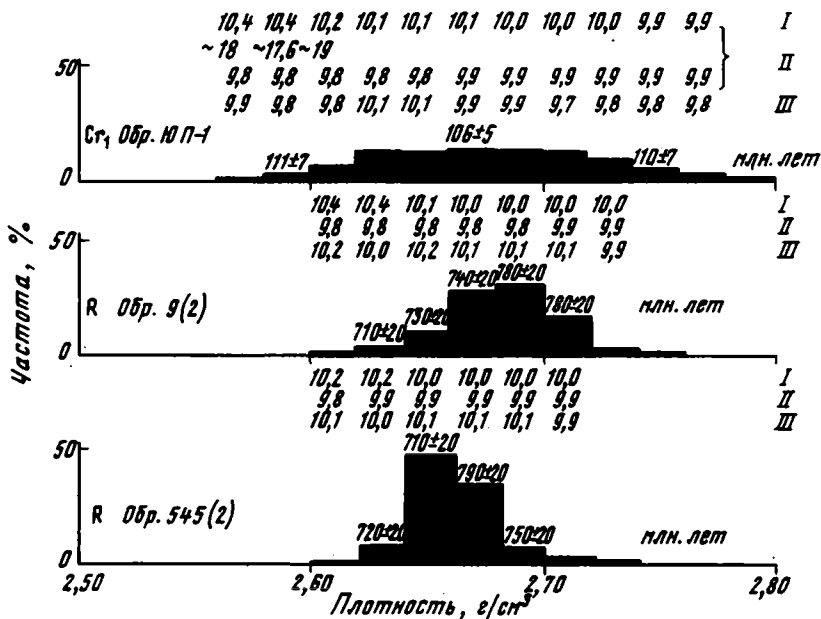
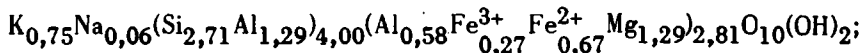


Рис. 5. Гистограммы распределения зерен глауконита по плотности, полученные методом ступенчатого изменения плотности (Кац, 1973)

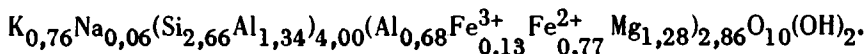
Для ряда плотностных фракций приведены абсолютный возраст и базальные межплоскостные расстояния (I - природный, II - насыщенный глицерином и III - прокаленный образец)

ры уменьшается с уменьшением плотности чешуек биотита. При такой существенной перекристаллизации должен теряться аргон в тем большей степени, чем дальше зашел этот процесс. Соответственно наименьший возраст получен по чешуйкам биотита наименьшей плотности. Наибольший возраст, полученный по более тяжелым чешуйкам биотита, следует рассматривать как нижний предел истинного. Структурные формулы удалось рассчитать только для двух плотностных фракций.

2,89 г/см<sup>3</sup>:



2,95 г/см<sup>3</sup>:



3,00 г/см<sup>3</sup>.

Из этих данных следует, что идет процесс перекристаллизации.

Аналогичный результат получается и по глаукониту (Кац, и др., 1974). Абсолютный возраст, полученный K-Ar методом по разным плотностным фракциям глобуль глауконита, выделенным из мономинеральных образцов рифейских пород, оказался различным (рис. 5). Однако это связано в основном не с потерей аргона при вторичной перекристаллизации, а с неравномерным увеличением калия в структуре глауконита в глобулях разной плотности.

До настоящего времени исследование вещественного состава образцов горных пород идет по схеме: порода - мономинеральные фракции, слагающие породу - отдельные индивиды минерала. Установлено, что более перспективно

вести эти исследования по схеме: порода – мономинеральные фракции, слагающие породу – разные типы зерен, слагающие мономинеральную фракцию – отдельные индивиды минерала.

Выявленная гетерогенность "мономинеральных" образцов позволяет в ряде случаев получить некоторые представления о неоднородности процессов минералообразования, способствует более полной реконструкции условий формирования тех или иных минералов и их последующих преобразований.

## Литература

- Анфимов Л.В. Статистическое исследование плотности кварцевых зерен из пород рифей Башкирского мегантиклинория на Урале. – Тезисы докладов Третьего совещания по физическим методам исследования осадочных пород. Александров, 1973.
- Анфимов Л.В., Силантьев Е.В. Типы франских песчаников Урала. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 6.
- Кац М.Я. Новые методы исследования минералов в гравитационном поле. – Труды ГИН АН СССР, 1966, вып. 158.
- Кац М.Я. Перспективы использования новых методов анализа вариации плотности минералов в геолого-минералогических исследованиях. Материалы семинара "Методы и аппаратура для выделения мономинеральных и обогащенных фракций". М., изд. Мин-ва геологии СССР (ротапонт), 1967.
- Кац М.Я. Перспективы исследования минералов и пород новыми методами в гравитационном поле. – В кн. "Физические и химические процессы и фации". М., "Наука", 1968.
- Кац М.Я. Колонка жидкости со ступенчатым изменением плотности. – Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1.
- Кац М.Я. Конус жидкости со ступенчатым изменением плотности. – Приборы и техника эксперимента, 1973, № 1.
- Кац М.Я., Каждан В.Е. Опыт использования плотности кварца для палеогеографических реконструкций (на примере меловых отложений Южной Прибалтики). – Литол. и полезн. ископ., 1967, № 2.
- Кац М.Я., Кац М.М. О динамике изменения статистических характеристик плотности терригенного кварца в процессе седиментации. – Литол. и полезн. ископ., 1969, № 4.
- Кац М.Я., Кац М.М., Рассказов А.А. Динамика изменения плотностных свойств кварца в процессе минералогического "вызревания" пород. Математическое и экспериментальное моделирование процесса. – В кн. "Эпигенез и его минеральные индикаторы". М., "Наука", 1971.
- Кац М.Я., Симанович И.М. Кварц кристаллических горных пород (минералогические особенности и плотностные свойства). – Труды ГИН АН СССР, 1974, вып. 259.
- Кац М.Я., Шутов В.Д. Удельный вес обломочных зерен кварца и его использование в качестве корреляционного признака песчаных пород. – Литол. и полезн. ископ., 1963, № 1.
- Кац М.Я., Шутов В.Д., Дриц В.А., Шанин Л.Л., Аракалянц М.М. Факторы, определяющие "аномальные" значения абсолютного возраста глауконита. – Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 1.
- Конов П.Н., Чалов Б.Я. Изучение обломочного кварца такатинской свиты Колво-Вишерского края для палеогеографических реконструкций. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 5.
- Katz M. Ya. Some prospects of mineral and rock investigation in a gravitation field by new methods (Abstract). VII Internat. Sedimentol. Congr., 1967, Great Britain.
- Katz M. Ya. Mineral studies in the gravitation-gradient field. 1. The method. – Sedimentology, 1970, v. 15, N 1/2.
- Katz M. Ya., Katz M.M., Rasskasov A.A. Mineral studies in the gravitation-gradient field. 2. Changes of quartz sand density due to natural and experimental "maturation". – Sedimentology, 1970, v. 15, N 1/2.
- Shutov V.D., Katz M. Ya., Drits V.A., Sokolova A.L., Kazakov G.A. Crystall-chemical heterogeneity of glauconite as depending on the conditions of its formation and postsedimentary changes. Internat. Clay Conf., Madrid, 1972.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ГЕНЕЗИСА СИЛИЦИТОВ

Силициты по сравнению с другими группами осадочных пород (карбонатных, глинистых, обломочных и др.) изучены значительно слабее как в литологическом, так и в минералогическом и генетическом отношениях. Требуют более глубокой научной разработки такие вопросы, как минералогенез кремнезема осадочного происхождения, изучение структурных особенностей отдельных его природных модификаций, условия их образования и существования на отдельных стадиях фаз лито- и метагенеза.

В пределах исследуемой территории силикаты пластового типа слагают отдельные мощные литолого-стратиграфические комплексы в платформенных образованиях альба, сеномана, турона и маастрихта, а также прослеживаются в палеогене и неогене (Сеньковский, 1968; Перес, 1969, Степанов, 1969). Они присутствуют во всех геоструктурных элементах юго-западного склона Восточно-Европейской платформы и прилегающей к ней части Предкарпатского краевого прогиба. Силициты прослеживаются на разных глубинах — от выходов пород на дневную поверхность (Подолье, Расточье) до глубины нескольких километров (Предкарпатский прогиб, Львовская впадина).

### Некоторые критерии выяснения генетической природы кремнезема осадочного происхождения

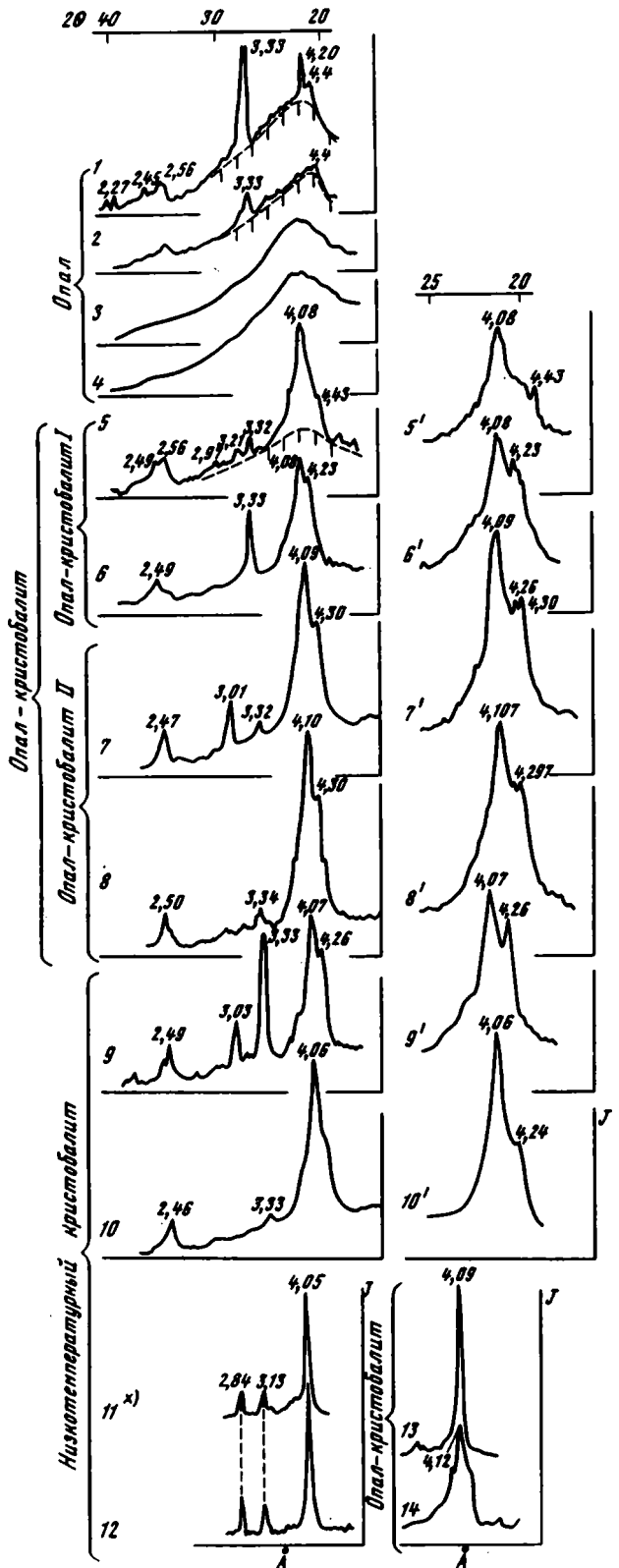
Использование рентгенометрического метода, а также методов инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрического определения изотопного состава кислорода дало возможность получить некоторые физические характеристики для отдельных фаз кремнезема, участвующего в строении кремнистых осадочных образований биогенного, криптобиогенного и абиогенного происхождения.

Дифрактометрические характеристики таких метастабильных фаз  $\text{SiO}_2$ , как опал-кristобалит и низкотемпературный кристобалит, отмечены следующими особенностями. Кристобалит и опал-кristобалит, образовавшиеся за счет кремнезема биогенного происхождения различаются по характеру дифрактограмм от аналогичных минеральных форм абиогенного происхождения. Биогенные формы обладают относительно малой величиной "структурного совершенства", выраженной отношением  $A/B$ , где  $A$  — общая высота,  $B$  — ширина главного кристобалитового пика у  $4,05-4,1 \text{ \AA}$ . В исследуемых нами кристобалитах и опал-кristобалитах из меловых силицитов отложений Вольно-Подольской плиты эта величина обычно колеблется в пределах  $2-3,5$ . Близкие значения были получены Дж. Г. Гендерсоном и его соавторами (Henderson a. o., 1971) для диатомитов формации Монтерей (эоцен, Калифорния). Такую же характеристику ( $6,9 \text{ \AA}$ ) обнаруживают дифрактограммы криптобиогенных силицитов мела и эоцена, вскрытые скважинами 12-В в северо-западной части Атлантического океана (Calvert, 1971). Наблюдения показывают, что для ряда биогенных форм опал  $\rightarrow$  опал-кristобалит  $\rightarrow$  низкотемпературный кристобалит-кварц величина отношения  $A/B$  в опал-кristобалите и кристобалите увеличивается при формировании более стабильной фазы, т.е. с возрастанием совершенства структуры  $\text{SiO}_2$  (рисунок).

Для абиогенного кристобалита и опал-кristобалита величина отношения  $A/B$  значительно выше. Согласно Дж. Г. Гендерсону и его соавторам (Henderson a. o., 1971), эта величина для низкотемпературного кристобалита из включения в обсидиане достигает 48, а из гидротермального выделения (источник) имеет значение  $59^1$ .

Дифрактограммы кремнистых образований, сложенных отдельными минерально-структурными формами кремнезема

1 - диатомит (олигоцен, г. Добромилъ, Карпаты, УССР); 2 - диатомит (сармат, Рыбнишкое месторождение, МССР); 3 - диатомит (плиоцен, Гндевадзское месторождение, Армения); 4 - диатомит (плиоцен, Джрадзорское месторождение, Армения); 5 - изотропный кремнезем (фракция <1 мк кремнистого известняка, маастрихт, Потельчское месторождение вторичных опук, УССР); 6 - нерастворимый остаток из спикулового известняка (маастрихт, с. Седлище, ПНР); 7 - опока (альб, с. Китай-город, УССР); 8 - трепел (сеноман - турон ?, р. Днестр, с. Голошницы, МССР); 9 - карбонатная опока (альб, скв. Коршев-Испас-59, УССР); 10 - кахолонг (мел - палеоген ?, р. Горьнь, с. Васькивци, УССР); 11 - выделение кремнезема в обсидиане (Калифорния); 12 - осадок гидротермального источника (о. Тайвань); 13 - кремнезем из измененного вулканического пепла (Техас); 14 - диатомит (миоцен, формация Монтерей, Калифорния). Кривые 11-14 - по Дж. Г. Гендерсону и его соавторам (Henderson a.o., 1971)



Весьма определенная характеристика выявляется по данным изотопного состава кислорода ( $\sigma^{18}$ ) у минеральных форм кремнезема биогенного и абиогенного происхождения. Биогенный кремнезем, как правило, обнаруживает более высокие значения  $\sigma^{18}$ , чем абиогенный. Как установил Дж.Г.Гендерсон и его соавторы (Henderson a. o., 1971), опал-кристобалит миоценовых диатомитов формации Монтерей характеризуется изотопным составом кислорода  $\sigma^{18}$  в 34%. Близкое значение ( $\sigma^{18}$  20–30%) также оказалось у опал-кристобалита (4,1 Å), выделенного из эоценовых бентонитов месторождения Гелмс в Техасе. Опал-кристобалит, входящий в состав названных глин, как установили эти исследователи, образовался путем диагенетической переработки планктонного материала, первоначально сложенного аморфным кремнеземом.

Изотопный состав кислорода твердых фаз абиогенного  $\text{SiO}_2$  характеризуется низкими значениями  $\sigma^{18}$ , не попадающими в пределы, характерные для биогенного кремнезема. Так, для низкотемпературных кристобалитов, препарированных из обсидиана и осадков гидротермального источника,  $\sigma^{18}$  укладываются в пределы 8,8 – 11,2%.

### Минерально-структурные формы изотропного аутигенного кремнезема и их распределение в разрезе

Рентгенодифрактометрические исследования изотропного кремнезема, слагающего трепелы, опоки, диатомиты, опаловые пески, отдельные литологические разновидности спонголитов, гёз и спиккулитов – показали, что он представлен такими фазами, как рентгеноаморфный опал опал-кристобалит и низкотемпературный кристобалит.

Опал. Дифрактограммы опалового кремнезема, являющегося породообразующим минералом диатомитов олигоцена (район Добромилля, УССР) и сармата (Рибницкое месторождение, МССР), характеризуются наличием дисперсных рефлексов в области около  $\sim 4,9$  и  $3,4$  Å. В опалах с сильно выраженной структурной беспорядочностью интенсивность гало имеет величину 20–50% (за 100% принята интенсивность рефлекса  $3,34$  Å для кварца; рисунок, фиг. 1–4).

Опал-кристобалит. Исследования изотропного кремнезема силицитов мезо-кайнозоя указывают на существование постепенного перехода между опалом и опал-кристобалитом<sup>2</sup>. Наиболее отчетливо это наблюдается у биогенного кремнезема (спиккулы кремневых губок). По структурному совершенству среди опал-кристобалитов выделяются опал-кристобалит I и опал-кристобалит II. Эти формы широко развиты в кремнистых образованиях мела, являясь породообразующими минералами криптобиогенных (глобулярных) и явно биогенных силицитов.

Опал-кристобалит I характеризуется высокой степенью структурной беспорядочности кристобалитовых и присутствующих в подчиненном количестве тридимитовых слоев. На дифрактограмме наблюдается хорошо выраженная выпуклость (гало), ось которой располагается в области  $4,07$ – $4,1$  Å (рисунок, фиг. 5, 6). На выпуклости фиксируется главный кристобалитовый рефлекс у  $4,12$ – $4,07$  Å. Пик в этой области может быть осложнен вялым рефлексом у  $4,3$ – $4,28$  Å. Дан-

<sup>1</sup> По Дж. Гендерсону, эта величина представляет собой отношение высоты к ширине при 50% интенсивности (т.е. при половине высоты) пика  $4,04$  и  $4,12$  Å.

<sup>2</sup> Согласно О. Брайтшу (Braitsch, 1957), а также Д. Бардоши и его соавторам (1965), опал-кристобалит представляет собой форму  $\text{SiO}_2$  с однонаправленной структурной беспорядочностью, в которой чередуются  $\alpha$ -кристобалитовые и  $\alpha$ -тридимитовые слои.

ная минеральная форма  $\text{SiO}_2$  также обнаруживает на дифрактограмме слабый рефлекс  $2,49 \text{ \AA}$ .

Опал-кристобалит II характеризуется меньшей степенью структурной беспорядочности. На дифрактограмме четко фиксируется рефлекс у  $4,3-4,28 \text{ \AA}$ , как правило, усложняющий плечо основного кристобалитового рефлекса  $4,07-4,12 \text{ \AA}$ . Интенсивно выражены рефлексы  $2,49$  и  $2,51 \text{ \AA}$  (рисунок, фиг. 7, 8, 14).

Низкотемпературный кристобалит осадочного происхождения обнаруживает на дифрактограмме четко выраженный пик высокой интенсивности  $4,05 \text{ \AA}$  при отсутствии тримитового рефлекса  $4,3 \text{ \AA}$ . Характеристика его совпадает с данными Т. Барта (Мак-Эван, 1955) для  $\alpha$ -кристобалита.

Использование данных рентгенодифрактометрии дало возможность проследить развитие отдельных минерально-структурных форм кремнезема в разрезе осадочного чехла и провести деление верхней части зоны катагенеза юго-западного склона Восточно-Европейской платформы и прилегающей части Предкарпатского прогиба на отдельные подзоны. Всего выделено три подзоны: опаловая, опал-кристобалитовая и кристобалитовая.

Опаловая подзона охватывает неглубокую приповерхностную часть разреза, в которой присутствуют образования, слабо затронутые катагенетическими изменениями. К этой подзоне приурочены залежи диатомитов, а также вторичные кремнистые образования верхней части зоны гипергенеза осадочных пород. Характерным минеральным индикатором подзоны является рентгеноаморфный опал, или так называемый опал диатомового типа (Swinefort, Franks, 1959). На платформе глубина подзоны может достигать первой сотни метров, в геосинклинальной области – в Предкарпатском прогибе – она не превышает нескольких десятков метров. Опал-кристобалитовая подзона охватывает образования осадочного чехла до глубин около  $1500-2000$  м (Предкарпатский прогиб, Львовская впадина). Основным минеральным индикатором ее является опал-кристобалит II. Опал-кристобалит I развит лишь в приповерхностных образованиях разреза, составляющих верхнюю часть зоны гипергенеза (маастрихт Львовской впадины, с. Потельчи; сеноман-турон (?) Приднестровья). Кристобалитовая подзона характеризуется развитием низкотемпературного кристобалита ( $4,05 \text{ \AA}$ ), доминирующего над другими метастабильными фазами  $\text{SiO}_2$ . В юго-восточной части Предкарпатского прогиба, развитого на мезозойском платформенном основании, эта подзона занимает глубины  $2000-3000$  м, местами меньше. На нее обычно накладывается подзона широкого развития процессов халцедонизации и формирования низкотемпературного кварца.

Природа пространственного развития низкотемпературного кристобалита абиогенного происхождения в геологическом разрезе рассматриваемого региона несколько другая. Эта форма  $\text{SiO}_2$  имеет развитие как на больших, так и на значительно меньших глубинах, достигая отметок дневной поверхности. Так, тонкие, ажурные выделения жильного кристобалита белого цвета установлены в халцедонизированных опоках альба на глубине  $799$  м (скв. Нестеров-9), развитых в зоне Нестеровского разлома (Львовский прогиб). Этот генетический тип кристобалита сформировался в результате циркуляции глубинных высокоминерализованных вод по трещинам пород.

Новообразования кристобалита абиогенного происхождения широко развиты и на дневной поверхности. В коре выветривания кристаллических пород Украинского щита кристобалит участвует в строении пеликанитов, представляющих собой механическую смесь каолинита и кристобалита (Половинкина, Ковалев, 1949). Скопления кристобалита абиогенного происхождения, слагающие среди осадочных пород крупные выделения эмалевидного кахолонга, были установлены в песчано-конгломератовых отложениях мела-палеогена (бассейн р. Горыни, с. Васькивци).

Проведенный анализ распределения отдельных метастабильных форм аутигенного  $\text{SiO}_2$  при движении сверху вниз, в разных горизонтах геологического разреза показывает, что присутствие и существование той или другой формы на определенных уровнях разреза обусловлено не только геологическим возра-



стом кремнеземного образования. Определяющими являются геостатический и геодинамический факторы. Последние наряду с другими факторами (геотермический градиент, наличие модификаций  $\text{SiO}_2$  "с начинкой" и др.) влияют на кинетику монокристаллических превращений метастабильных фаз  $\text{SiO}_2$ . Имеются основания предполагать, что фазы ряда опал  $\rightarrow$  опал-кристобалит I  $\rightarrow$  опал-кристобалит II  $\rightarrow$  низкотемпературный кристобалит характеризуются неодинаковой скоростью этих превращений. Так, скорость перехода опала в опал-кристобалит, а последнего в низкотемпературный кристобалит значительно больше скорости превращения последнего в низкотемпературный кварц. Монокристаллические превращения этих форм  $\text{SiO}_2$  сопровождаются возрастанием степени совершенства структуры кремнезема, что определяет формирование и рост кристаллов его отдельных полиморфных модификаций. Приведенная выше схема отражает особенности процессов минералогенеза аутигенного кремнезема биогенного происхождения в осадочном чехле платформы и в приплатформенной части краевого предгорного прогиба с вялым тектоническим режимом. Рассмотренные фазы  $\text{SiO}_2$  дополняют ряд известных природных минеральных индикаторов зоны эпигенеза. Теоретические аспекты этой проблемы изложены в работе А.Г.Коссовской и В.Д.Шутова (1971).

### Вопросы генезиса криптогенных силицитов по данным электронной микроскопии

При исследовании генезиса силицитов и других типов пород весьма важное значение имеют данные о микроструктуре породообразующего вещества. В настоящее время единственным методом познания структурных особенностей основной массы кремнезема силицитов, как это убедительно показали в своих работах И.В.Хворова, А.Л.Дмитрик (1969, 1972), А.Д.Петровский, В.А.Шитов (1968), М.Гарман, К.Борза (Garman, Borza, 1970) и другие исследователи, является метод дифрактографии, базирующийся на применении электронного микроскопа. Следует отметить, что использование электронного микроскопа при изучении кремнистых и других типов пород прошлых геологических эпох дало возможность исследователям получить новый, весьма ценный материал также и для развития отдельных новых концепций в области палеомикробиологии, биохимии и палеонтологии (Swain, 1969; Baghooop, 1971; Кальвин, 1971; Кенъон, Стейнман, 1972; и др.).

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры породообразующей кремнекислой массы палеонтологически чуждых трепелов сеноман-турона (?) Приднестровья дали возможность выявить генетическую природу и особенности главных ее составляющих (Сеньковский, Шуменко, 1972). Впервые установлено, что кремнистое вещество трепелов сложено частичками, принадлежащими коллоидному и истинному растворам кремнекислоты, участвующей в формировании данной породы. Каждая из названных составляющих кремнезема выражается определенными морфологическими формами. В процессе исследований в основной массе кремнезема были обнаружены скелетные остатки кокколитов (кремнистые псевдоморфозы по карбонатным скелетам) и диатомовые. Эти организмы не были до сих пор обнаружены в глобулярных силицитах Приднестровья.

Выявление последних представляет собой первую находку этой группы кремнеорганизованных образований сеноман-туронского возраста. Это тем более интересно, что до настоящего времени наиболее древними породами, вмещающими диатомовые, считались образования сантон-кампа Северной Америки<sup>1</sup>. Полученные результаты в значительной мере дополняют данные для восстановления истории формирования глобулярных силицитов и подтверждают ранее предложенную концепцию об их биогенном происхождении (Сеньковский, 1963а).

<sup>1</sup> Устное сообщение Н.И.Стрельниковой (ЛГУ).

Весьма интересные данные по палеомикробиологии были получены при исследовании структуры минеральной массы конкреционных халцедоновых кремней метасоматического происхождения из отложений сеномана и турона Воляно-Подолья. В конкреционных кремнях установлено широкое развитие окремнелых бактериеподобных форм. Рассмотрение последних в цитологическом отношении дало основание Г.М.Шавловскому (Институт биохимии АН УССР) отнести их к образованиям семейства бактериевидных микоплазм (Сеньковский, 1972). Полученные данные дают возможность рассматривать названные микроорганизмы как стимуляторы процесса кремнивого метасоматоза в карбонатных образованиях.

## Литература

- Бардоши Д., Конда Й., Рапп-Шик Ш., Толнан В. Кристобалит в бат-келловейских радиоляритах гор Баконь. Юбил. сб., посвящ. 70-летию акад. А.П.Виноградова. М., "Наука", 1965.
- Кальвин М. Химическая эволюция. М., "Мир", 1971.
- Кенъон Д., Стейнман Г. Биохимическое предопределение. М., "Мир", 1972.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Проблемы эпигенеза. - Труды ГИН АН СССР, 1971, вып. 221.
- Макэван Д.М. Неглинистые минералы в глинах. - В сб. "Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин". М., ИЛ, 1965.
- Перес Ф.С. Литология и условия образования верхнемеловых отложений. - В кн. "Литология мезозойских отложений Днестровско-Прутского междуречья". Кишинев, 1969.
- Петровский А.Д., Шитов В.А. О новакулитах. - Литол. и полезн. ископ., 1968, № 6.
- Сеньковский Ю.М. Литология верхньокрейдových відкладів Середнього Придністр'я. Київ, "Наукова думка", 1963а.
- Сеньковский Ю.Н. К генезису трепелов верхнего мела юго-западной окраины Русской платформы. - Докл. АН СССР, 1963б, 151, № 1.
- Сеньковский Ю.Н. Головні типи пород. - В кн. "Стратиграфія фауна крейдových відкладів заходу України". Київ, "Наукова думка", 1968.
- Сеньковский Ю.М. О минералогической природе кристобалита из осадочных пород запада Украины и Молдавии. - Материалы по минер., петрогр. и геохим. осадочных пород и руд, вып. 1, Киев, "Наукова думка", 1971.
- Сеньковский Ю.М. Електронномікроскопічне дослідження метасоматичних силіцитів з бактеріальним типом реплікової поверхності відклад в крейди заходу України. - Докл. АН УРСР, серія Б, 1972, № 12.
- Сеньковский Ю.М., Шуменко С.І. Електронномікроскопічне дослідження верхньокрейдových трепелів Ямпільського Придністр'я. - Докл. АН УРСР, серія Б, 1972, № 3.
- Степанов А.Ф. Цементное сырье. - В кн. "Геология СССР, т. XLV. Молдавская ССР". Ч. I. М., "Недра", 1969.
- Хворова И.В., Дмитрик А.Л. Электронномікроскопіческое изучение кремнистых пород и вопросы их постседиментационного формирования. - Литол. и полезн. ископ., 1969, № 1.
- Хворова И.В., Дмитрик А.Л. Микроструктура кремнистых пород. - Труды ГИН АН СССР, 1972, вып. 246.
- Barghoorn S. The oldest fossils. - Scient. Amer., 1971, v. 224, N 5.
- Braitsch O. Über die natürlichen Faser- und Aggregationstypen beim SiO<sub>2</sub>, ihre Verwachsungsformen, Richtungstatistik und Doppelbrechung. - Heidelberg. Beitr. Mineral. Petrogr., 1957, N 5.
- Calvert S.E. Composition and origin of North Atlantic deep sea cherts. - Contribs Mineral. and Petrol., 1971, v. 33.
- Degens E.T., Epstein S. Relationship between 18O/16O in coexisting carbonates, cherts and diatomites. - Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1962, v. 46.
- Harman M., Borza K. Lithologisches Studium von Kieselsedimenten der Westkarpaten. - Geol. über. Geologica Carpathica, 1970, Bd. XXI, 2.
- Henderson J.H., Jackson M.L., Syers J.K., Clayton R.N., Rex R.W. Cristobalite autigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites. - Clays and Clay Minerals, 1971, v. 19, N 4.
- Swain F.M. Paleomicrobiology. - Annual Rev. Microbiol., 1969, v. 23.
- Swineford A., Franks P. Opal in the Ogalla Formation in Kansas, Silica in Sediments, Tulsa, 1959.

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ АПАТИТА ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Вследствие сложности и неоднородности природной среды реальная структура минералов всегда отличается от своей идеализированной модели. Минералы группы апатита, обладающие большой адсорбционной активностью, как правило, содержат многие элементы периодической системы. Общеизвестна подверженность апатитов разнообразным изоморфным замещениям; некоторые из них (например, карбонатсодержащие апатиты) являются предметом многочисленных споров.

Поэтому применение методов спектроскопии для выяснения деталей структуры минералов этой группы представляет определенный интерес.

ИК-спектры апатитов оказались чувствительными к различным изоморфным замещениям в структуре. Существенно изменились характер связей в кристаллической решетке при замещении фтора на гидроксильную группу, а также интенсивность и поляризация отдельных составляющих асимметричных валентных и деформационных колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$  фосфатного аниона. Интересные результаты были получены при изучении спектров апатитов в областях колебаний гидроксильных групп. Природные минералы группы апатита в подавляющем большинстве своем являются фторапатитами с незначительной степенью замещения фтора на гидроксильные группы. В спектрах этих апатитов удалось обнаружить полосы поглощения гидроксильных групп у  $3540$  и  $670 \text{ см}^{-1}$ . В спектре уникального образца природного гидроксилapatита (месторождение Кармен-Куус в Казахстане) полосы поглощения иные —  $3575$  и  $640 \text{ см}^{-1}$  и гораздо более слабые полосы у  $3540$  и  $670 \text{ см}^{-1}$ . Колебание  $640 \text{ см}^{-1}$  в спектре природного гидроксилapatита оказалось настолько интенсивным, что его удалось зафиксировать в поляризационных спектрах отражения монокристалла. Оказалось, что колебание у  $640 \text{ см}^{-1}$  почти полностью лежит в горизонтальной плоскости, параллельной сечению  $(0001)$ , и дает малую составляющую вдоль гексагональной оси кристалла. Это позволяет отнести колебание  $640 \text{ см}^{-1}$  к либрациям гидроксильных групп. В спектрах всех исследованных апатитов всегда более высокочастотной полосе либрационных колебаний соответствовала более низкочастотная полоса валентных колебаний. Полосы поглощения  $3540$  и  $670 \text{ см}^{-1}$  мы отнесли соответственно к валентным и либрационным колебаниям  $\text{OH}^-$ -групп, связанных водородной связью со фтором ( $\text{OH}\dots\text{F}$ ). Полосы  $3570$  и  $640 \text{ см}^{-1}$  — к валентным и либрационным колебаниям  $\text{OH}^-$ -групп, связанных водородной связью с кислородом ( $\text{OH}\dots\text{O}$ ).

Предлагаемое отнесение полос колебаний гидроксильных групп находит естественное объяснение с точки зрения характера сил, определяющих различные колебания  $\text{OH}^-$ -групп. Либрационные колебания — это в данном случае колебания  $\text{OH}^-$ -группы в направлении, перпендикулярном к оси кристалла. Водородная связь играет роль возвращающей силы, обеспечивающей возможность таких колебаний. Чем больше возвращающая сила, тем больше частота колебаний. Связь

Чем больше возвращающая сила, тем больше частота колебаний. Связь  $\text{OH}\dots\text{F}$  сильнее, чем  $\text{OH}\dots\text{O}$ , поэтому частота либраций в случае связи  $\text{OH}\dots\text{F}$  больше, чем в случае связи  $\text{OH}\dots\text{O}$ .

Для валентных колебаний должна быть обратная зависимость. Частота валентных колебаний гидроксила, связанного водородной связью с фтором, меньше, чем в случае связи с кислородом, ибо частота валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп определяется силой связи внутри  $\text{OH}^-$ -иона, уменьшающейся с усилением водородной связи. В спектрах апатитов со значительной степенью замещения фтора на гидроксил и кислород обнаружены оба типа гидроксильных групп, находящихся в водородной связи со фтором и с кислородом. Ярким примером та-

кого рода являются апатиты Ковдорского месторождения. На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения в областях валентных и либрационных колебаний гидроксильных групп в трех образцах апатитов Ковдорского месторождения. Относительная интенсивность либрационных полос поглощения  $670\text{ см}^{-1}$  и  $650\text{ см}^{-1}$  оказалась в прямолинейной зависимости от относительной интенсивности валентных колебаний  $3540$  и  $3570\text{ см}^{-1}$  (рис. 2).

Интересные данные об изменении спектра гидроксилapatита по мере введения фтора в образец (рис. 3) были любезно предоставлены доктором Дж.Эллиотом (G.Elliot). Относительная интенсивность полос поглощения  $3545$  и  $3572\text{ см}^{-1}$  оказалась прямо пропорциональной процентному содержанию фтора в образце (рис. 4).

Следует отметить, что в синтетических апатитах Дж. Эллиота названные полосы поглощения ОН-групп появились только после прокаливании образцов при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Для изучения влияний условий формирования апатитов на установление водородной связи мы провели исследования синтетических образцов.

В апатитах, полученных методом осаждения, для образования водородных связей оказалось необходимым воздействие температур порядка  $1000^{\circ}\text{C}$ .

В ИК-спектре синтетического фторapatита полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп у  $3600\text{ см}^{-1}$  исчезла после прокаливании образца при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Вместо нее появилась более широкая и интенсивная полоса у  $3540\text{ см}^{-1}$  и одновременно возникла отсутствующая до прокаливании образца полоса поглощения либрационных колебаний у  $670\text{ см}^{-1}$ . Смещение валентных колебаний в сторону низких частот, усиление интенсивности этих колебаний, появление дополнительных либрационных колебаний – таковы спектральные доказательства установления водородной связи. В синтетическом гидроксилapatите после прокаливании при  $1000^{\circ}\text{C}$  обнаружены полосы  $3570$  и  $640\text{ см}^{-1}$ , являющиеся спектральным признаком наличия связей ОН...О. Интересно отметить, что приготовление образца в виде суспензии во фторированном масле приводит к исчезновению этих полос поглощения в спектре и появлению полос  $3540$  и  $670\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующих о проникновении фтора в структуру апатита. Фтор всегда предпочтительнее для структуры апатита, чем гидроксил и кислород, поэтому связь ОН...О удалось обнаружить в единичных природных образцах, образовавшихся, безусловно, в среде, бедной фтором.

Вывод о существовании в апатите водородных связей был подтвержден методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), так как водород и фтор являются "магнитными" ядрами. Метод ядерного магнитного резонанса позволяет с высокой точностью определять расстояние между "магнитными" ядрами. Спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) во фторapatите, в котором около 10% атомов фтора замещены на гидроксильные группы, имеет вид триплета (рис. 5).

Интенсивность центрального пика при понижении температуры до  $-40^{\circ}\text{C}$  резко падает, однако даже при  $-130^{\circ}\text{C}$  в центре спектра сохраняется слабый центральный пик. Это означает, что возникновение центрального пика обусловлено суммарным влиянием молекул воды, подвижных при температуре выше  $-40^{\circ}\text{C}$ , и небольшим количеством протонов, удаленных от ближайших атомов F и H на расстояние более  $4\text{ \AA}$ . Возникновение интенсивного дублета в спектре ПМР можно связать с группами ОН, замещающими фтор в структуре фторapatита (отметим, что в идеальной структуре атомы F расположены на гексагональной оси кристалла бесконечными цепочками с периодом  $3,44\text{ \AA}$ ). При замещении  $F \rightarrow \text{OH}$  в структуре возникают относительно тесные пары H – F, взаимодействие между которыми должно привести к появлению в спектре ПМР пейковского дублета с расщеплением

$$\Delta H = 2\mu_{\text{F}}\gamma^{-3}(3\cos^2\theta - 1),$$

где  $\mu_f$  - магнитный момент ядра  $F^{19}$ ;  $r$  - расстояние Н- $F$  и  $\Theta$  - угол между вектором Н- $F$  и направлением внешнего магнитного поля. Измеренное на опыте значение  $\Delta H$  (при  $T = 130^\circ C$  и  $\Theta = 0^\circ C$ ) равно  $(6,55 \pm 0,1)$  э, чему соответствует  $r = 2,01 \text{ \AA}$ . Если принять длину связи О-Н равной  $0,98 \text{ \AA}$  и линейное расположение атомов ОН и  $F$  на оси кристалла, то для длины связи О-Н... $F$  находим значение  $2,99 \text{ \AA}$ . Таким образом, группа ОН в апатите не

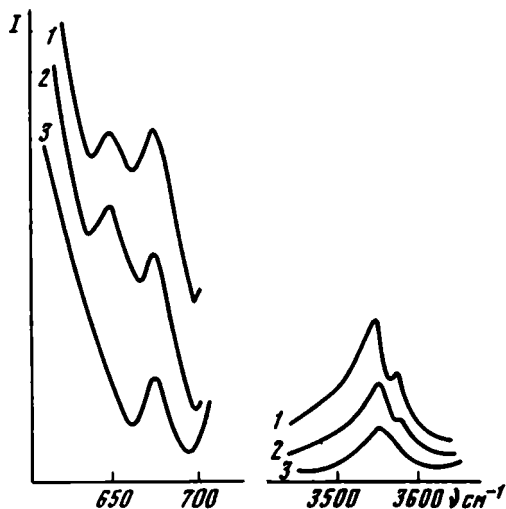


Рис. 1.

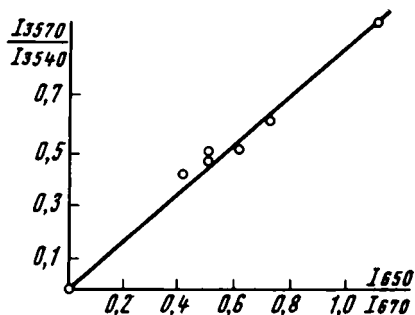


Рис. 2

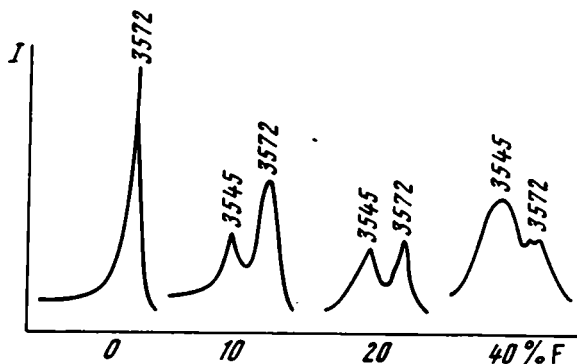


Рис. 3

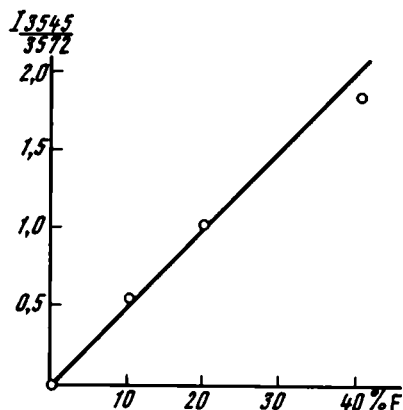


Рис. 4

Рис. 1. ИК-спектры поглощения апатитов (обр. 1, 2, 3) Ковдорского месторождения в областях колебаний гидроксильных групп

Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности ( $I$ ) валентных и либрационных колебаний гидроксильных групп в апатитах Ковдорского месторождения

Рис. 3. Изменения в спектре синтетического гидроксилатапата при разном содержании фтора в образце

Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности ( $I$ ) валентных колебаний гидроксильных групп от содержания фтора в образце

занимает точно положение F, а смещена вдоль гексагональной оси. При повышении температуры до +20°C величина  $\Delta H$  уменьшается до значения  $(6,1 \pm 0,1)$  э, что, вероятно, связано с либрациями OH-групп. Спектр ЯМР  $F^{19}$  того же образца апатита показал тонкую структуру, состоящую из пяти линий (рис. 6).

Поскольку в исследуемом образце некоторая часть фтора замещена на OH, в структуре апатита появляются по крайней мере два неэквивалентных положения фтора. Первое из них, обозначаемое в дальнейшем F (1), принадлежит регулярной неискаженной решетке фторапатита. Второе положение — F (2) — мы будем связывать с теми атомами фтора, которые находятся вблизи внедренных в решетку гидроксидов и образуют связь O—H...F (2). Вследствие различий взаимодействий F—F и F—H спектр ЯМР  $F^{19}$  апатита приобретает сложную тонкую структуру. Если связать более интенсивную часть спектра ЯМР  $F^{19}$  апатита, представленную внутренним дублетом и центральным пиком, с атомами F (1), а более слабый внешний дублет с интенсивностью  $\sim 0,1$ , интенсивности всего спектра — с атомами F (2), то рассчитанные для F (1) и F (2) дублетные расщепления оказываются сопоставимыми с экспериментально наблюдаемыми  $(3,0 \pm 0,2)$  э и  $(7,4 \pm 0,3)$  э соответственно. При снятии спектров ЯМР  $F^{19}$  применялось магнитное поле значительной напряженности (24 000 э), что позволило с высокой точностью ( $\pm 4$  м.д.) измерить химический сдвиг ЯМР  $F^{19}$ . Для измерения химических сдвигов ЯМР  $F^{19}$  апатита были записаны спектры вместе с жидким стандартом  $CCl_3F$ . На рис. 6 положение стандарта показано стрелкой. Химический сдвиг для ядер атомов F (2) определялся как смещение центра тяжести для внутренних дублетов спектра ЯМР  $F^{19}$ , а для F (1) — как смещение центра тяжести внешнего дублета. Измерения проводились при ориентации магнитного поля вдоль оси кристалла (измеренное при этом значение химического сдвига обозначено —  $\delta_{||}$ ) и перпендикулярно к этой оси ( $\delta_{\perp}$ ). Полученные значения  $\delta_{||}$  и  $\delta_{\perp}$  относительно сигнала ЯМР в газообразном  $F_2$  (2) для двух типов фтора имеют величину:

$$\text{Для F (1): } \delta_{||} = (460 \pm 4) \cdot 10^{-6} H_0;$$

$$\delta_{\perp} = (540 \pm 4) \cdot 10^{-6} H_0;$$

$$\text{Для F (2): } \delta_{||} = (485 \pm 4) \cdot 10^{-6} H_0;$$

$$\delta_{\perp} = (520 \pm 4) \cdot 10^{-6} H_0.$$

Таким образом, компоненты тензора химического сдвига  $\delta_{||}$  и  $\delta_{\perp}$  значительно различаются по величине, т.е. в апатите имеет место сильная анизотропия химического сдвига ЯМР  $F^{19}$ . В то же время анизотропия химического сдвига для атомов F (1) и F (2) резко различна, что впервые позволило установить влияние водородной связи на химический сдвиг ЯМР  $F^{19}$ : при вступлении атомов фтора в водородную связь с гидроксильной группой величина анизотропии уменьшается в два раза. Расчеты заселенностей  $2p$  — орбиталей фтора, приведенные на основе теории Карплуса и Даса и измеренных компонент тензора химического сдвига, показали, что водородная связь OH...F в апатите носит частично ковалентный характер.

Таким образом, исследование монокристаллов апатита методами ИК-спектроскопии и ЯМР привело к однозначному выводу о существовании водородной связи в апатитах и установлению важнейших характеристик этой связи. Знание спектральных признаков водородной связи позволило от монокристаллов перейти к изучению порошков. Тем самым появилась возможность исследования фосфоритов, структурные особенности которых являются наиболее спорными в кристаллохимии минералов группы апатита именно вследствие отсутствия монокристаллов, с размерами, достаточными для дифракционного изучения.

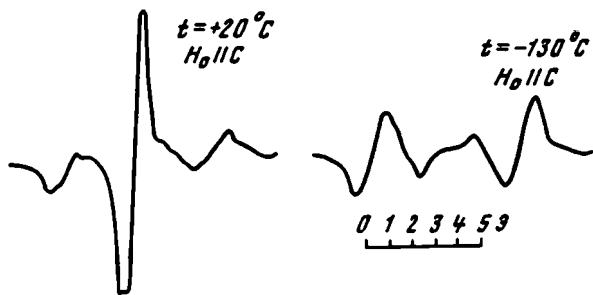


Рис. 5. Первая производная спектра ПМР монокристалла фторапатита, в котором 10% фтора замещены на гидроксильные группы

Сопоставление ИК-спектров большого числа природных образцов фосфоритов с их минералогическими и геологическими характеристиками показывает, что полосы поглощения, свидетельствующие о существовании водородной связи, появляются обычно в спектрах метаморфизованных фосфоритов, т.е. фосфоритов, подвергшихся действию высоких температур и давлений. В спектрах неметаморфизованных образцов эти полосы поглощения появились после прокаливания при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Как было показано выше, необходимость высокой температуры для образования водородной связи в полученном методом осаждения апатите следует из результатов изучения синтетических образцов. Это свидетельствует о том, что процесс метаморфизма фосфоритов включает образование водородной связи вдоль оси кристалла. Метод ИК-спектроскопии позволяет, таким образом, среди минералов группы апатита различать низко- и высокотемпературные разновидности.

Другая разновидность метода ИК-спектроскопии — спектроскопия по зеркальному отражению — оказалась полезной при изучении разнообразия форм фосфатного вещества фосфоритов. ИК-спектры поглощения фосфоритов различных месторождений вследствие сильного поглощения в областях колебаний комплексного фосфатного аниона являются малохарактеристичными. Применение спектроскопии отражения дало возможность четко разрешить структуру колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$  аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Спектры отражения тридцати изученных нами образцов фосфоритов оказались весьма характеристичными — в спектрах фосфоритов разных месторождений изменились число полос и их относительная интенсивность. Анализ полученных спектров позволил разделить все фосфориты на две группы. Фосфориты первой группы имеют те же две полосы колебания  $\nu_4$  аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , что и монокристаллы апатита и, следовательно, ту же точечную группу симметрии этого аниона —  $\text{C}_{3v}$ . Такие фосфориты характеризуются незначительным содержанием карбонат-иона и имеют параметр  $a$ , близкий к апатиту. Типичными представителями этой группы являются фосфориты месторождения Лао-Кай (Вьетнам), некоторые образцы Подольского месторождения и др. Большая же часть исследованных фосфоритов относится ко второй группе, для которой характерно появление третьей полосы трижды вырожденного колебания  $\nu_4$  и, следовательно, снижение симметрии фосфатного аниона до  $\text{C}_{2v}$ .

Представителями этой группы являются фосфориты месторождений Аксай, Джанатас, Хоперского, Рельского, Тамалыкского, Егорьевского и др.

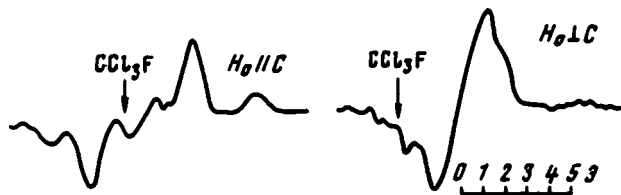


Рис. 6. Первая производная спектра ЯМР  $\text{F}^{19}$  монокристалла фторапатита, в котором 10% фтора замещены на гидроксильные группы

фосфориты этой группы могут быть классифицированы на подгруппы по относительной интенсивности полос поглощения колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$  фосфатного аниона. Зафиксировано изменение относительной интенсивности колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$  группы  $(\text{PO}_4)^{3-}$  в фосфоритах, которое несет, безусловно, структурную информацию, хотя расшифровать ее пока, к сожалению, не представляется возможным. Тем не менее спектры отражения могут оказаться полезными при кристаллохимической и генетической классификации фосфоритов как объективный критерий оценки сходства и различия отдельных разновидностей. На сегодняшний день одни и те же минералы этой группы известны в литературе под разными названиями вследствие большого разнообразия фосфоритов и несовершенства методик изучения.

В заключение авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность З.В.Васильевой и М.Д.Дорфману за любезное предоставление ряда монокристаллов апатитов и данных об их химическом составе и С.П.Габуде за помощь при проведении измерений методом ЯМР.

**А. Л. ДМИТРИК, В. И. КОПОРУЛИН, Н. Д. СЕРЕБРЕННИКОВА**

### **ОБ ИЗУЧЕНИИ ТУФОГЕННЫХ ПОРОД ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ МИКРОСКОПОМ МЕТОДОМ РЕПЛИК**

Туфогенные породы (туфы, тефроиды) имеют широкое распространение среди осадочных образований. Вулканическое стекло в них вследствие своей нестойкости обычно интенсивно изменяется, давая начало ряду новообразований, среди которых установлены различные глинистые минералы и цеолиты. Нередко оно практически полностью замещается новообразованными минералами.

Изучение вещественного состава туфогенных пород проводится обычно комплексно и включает следующие методы: оптический (изучение шлифов и иммерсионных препаратов), рентгеноструктурный (исследование глинистых и других новообразованных минералов), электронно-микроскопический (изучение суспензий). Каждый из них дает представление о той или иной стороне вещественного состава пород. Однако только в случае изучения прозрачных шлифов исследователь имеет дело с породой, естественные соотношения компонентов которой не нарушены при подготовке к анализу. Остальные методы предполагают предварительную дезинтеграцию породы, в результате которой нарушаются взаимоотношения слагающих ее минеральных компонентов.

Оптический микроскоп дает сравнительно небольшие увеличения. Авторами была предпринята попытка изучения туфогенных пород под электронным микроскопом с использованием угольных реплик. В качестве объекта были выбраны туфы из верхнемеловых отложений восточного побережья Пенжинской губы. Эти отложения имеют мощность около 4,5 тыс. м и сложены в основном терригенными породами – конгломератами, гравелитами, песчаниками, алевролитами, заключающими редкие пласты каменного угля и туфогенных пород. В составе толщи присутствуют континентальные (аллювиальные, озерные, озерно-болотные, болотные) и морские (прибрежные и сравнительно глубоководные) фации (Копорулин, Вознесенский, 1969).

Туфогенные породы образуют в разрезе горизонты мощностью от долей метра до 5–7 м. Их накопление происходило в различных фациальных условиях: в руслах и поймах рек, в прибрежных и сравнительно глубоководных частях крупных пресноводных озер, в мелких застойных и заболачивающихся озерах, в прибрежных или относительно глубоководных частях крупного моря.

Туфы и тефроиды, присутствующие в разрезе, представляют собой плотные светло- или зеленовато-серые породы, с трудом разбиваемые молотком. На изломе они шероховатые или гладкие с раковистой поверхностью скола.



Как показывает микроскопическое изучение, вулканическое стекло в туфах и тефроидах было представлено частицами размером от сотых долей миллиметра до 1,5–2 мм. Пепловый материал хорошо отсортирован и сложен частицами близкой размерности. Частицы менее 0,1 мм имеют резко остроугольную роговчатую форму, более крупные часто заметно окатаны. Собственно обломочный материал в породе представлен окатанными и полуокатанными зернами кварца, полевых шпатов и обломков пород.

Показатели преломления стекла, измеренные в иммерсионных препаратах, изменяются от 1,496 до 1,506. Химический состав туфов с низким содержанием обломочных зерен кварца, полевых шпатов и обломков пород характеризуется следующими соотношениями компонентов (в вес. %):

$\text{SiO}_2$  – 69,4–72,8;  $\text{TiO}_2$  – 0,15 – 0,29;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,2–13,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,2–1,3;  $\text{FeO}$  – 0,50 – 0,78;  $\text{MnO}$  – 0,2 – 0,3;  $\text{CaO}$  – 1,48 – 2,02;  $\text{MgO}$  – 0,44 – 0,64;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,24 – 1,82;  $\text{K}_2\text{O}$  – 3,07 – 3,54;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,03 – 0,05;  $\text{H}_2\text{O}^+$  – 2,13 – 4,68;  $\text{H}_2\text{O}^-$  – 2,45 – 3,48.

Эти данные показывают, что вулканическое стекло соответствует кислым эффузивным породам типа риолитов и дацитов.

Пепловый материал обычно почти полностью изменен вторичными преобразованиями. Среди новообразований установлены глинистые минералы и цеолиты.

Новообразованный глинистый материал представлен тонкодисперсным агрегатом, развивающимся обычно с периферии пепловых частиц. Последние в результате этого приобретают корродированную поверхность или полностью замещаются глинистым материалом. Полному или почти полному замещению подвергаются самые мелкие частицы, в то время как более крупные лишь корродируются с поверхности.

Агрегат глинистых частиц бесцветен или окрашен в бледный золотистый цвет, интерференция – в желтых цветах, показатели преломления варьируют:  $n_{g1} = 1,518$  – 1,535;  $n_{p1} = 1,485$ –1,500.

Рентгеноструктурное изучение глинистой фракции, выделенной из туфов, показывает присутствие в ней монтмориллонита и смешанослойных минералов ряда гидрослюда – монтмориллонит. На рисунке приведены дифрактограммы двух образцов глинистой фракции, один из которых сложен чистым монтмориллонитом (см. рис., а,б), а другой – смешанослойным минералом ряда гидрослюда – монтмориллонит (см. рис. в,г).

На дифрактограммах глинистой фракции монтмориллонита фиксируется целочисленная серия базальных рефлексов с  $d = 17,9$ – $18,0$ ;  $8,9$ – $9,0$ ;  $5,9$ ;  $4,45$ – $4,48 \text{ \AA}$  и т.д. в образцах, насыщенных глицерином, и рефлексы с  $d = 9,7$ – $9,8$ ;  $4,86$ – $4,87$ ;  $3,34$  в нагретых до  $550^\circ\text{C}$ . Дифрактограммы образцов глинистой фракции, сложенной смешанослойными минералами в насыщенном глицерине обнаруживают рефлексы с  $d = 17,8$ – $18,0$ ;  $9,1$ – $9,3 \text{ \AA}$  и т.д., которые не образуют целочисленной серии. После прокаливании при  $550^\circ\text{C}$  в них устанавливаются рефлексы с  $d = 9,8$ ;  $4,86 \text{ \AA}$  и т.д.

Новообразованные цеолиты образуют в пределах пепловых частиц мелкие (не более 10 мк) беспорядочно ориентированные кристаллики. По периферии частиц пепла цеолитовый материал имеет нередко кристификационное строение.

Показатели преломления цеолитов изменяются от 1,486 до 1,504.

По рентгеноструктурным особенностям этот цеолит наиболее полно отвечает клиноптилолиту, описанному Дж. Мамптоном (Mumpton, 1960). Рентгенограммы обоих образцов приведены в таблице.

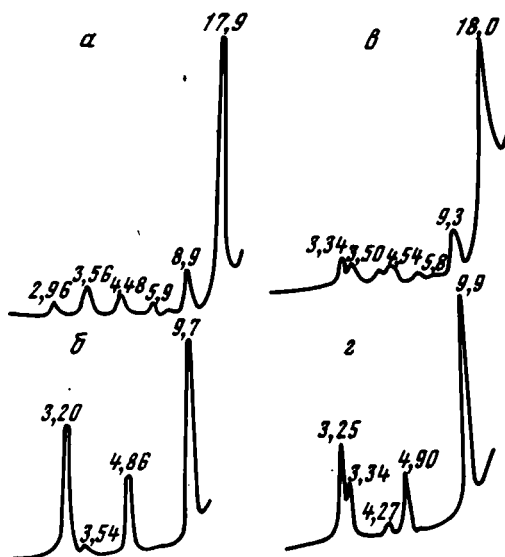
Во всех изученных породах присутствуют обычно как глинистый материал, так и цеолиты. Однако соотношение их резко различное. Устанавливаются все стадии постепенного перехода от разностей с резким преобладанием новообразованных глинистых минералов до разностей с резким преобладанием цеолитов.

Высокое содержание монтмориллонита, образовавшегося по вулканическому стеклу, характерно для туфов континентального генезиса; высокое содержание цеолитов – для туфов морского генезиса (Копорулин, 1973).

При подготовке образцов туфов к изучению под электронным микроскопом из них изготавливались одноступенчатые и двухступенчатые угольные реплики с оттенением платиной и хромом под углом 10–15°. Пленка одноступенчатой угольной реплики отделялась от породы химическим путем; в двухступенчатой изготавливался первичный желатиновый отпечаток, угольная пленка отделялась в горячей воде. В данной работе в основном использовались одноступенчатые

Дифрактограммы образцов глинистой фракции из туфов

а – монтмориллонит; б – прокаленный монтмориллонит; в – смешанослойная фаза гидрослюда – монтмориллонит; г – прокаленная смешанослойная фаза



платино–угольные реплики. Они изучались в электронном микроскопе ЭМ–7 и ГЕМ–7, ускоряющем напряжении 50 и 80 кв.

Фотосъемки велись при электронно–микроскопическом увеличении от 5000 до 30 000 раз. Из каждого изученного образца приготавливалось несколько реплик (пленок), причем делались сколы параллельно и перпендикулярно к слоистости пород.

Изучение реплик цеолитизированных и монтмориллонитизированных туфов показывает, что микроструктура поверхности обеих разновидностей резко различна.

В образцах монтмориллонитизированных туфов наблюдалась средне– и мелкокристаллическая поверхность с натечными формами блоков и значительной пористостью (табл. I, а). Эта структура поверхности реплик очень близка к структуре поверхности монтмориллонитовых глин, наблюдаемой в растровом электронном микроскопе (Burst, Keller, 1969). Она определяется тонкодисперсностью монтмориллонита, неправильной формой частиц этого минерала и их беспорядочным расположением. Среди тонкодисперсной глинистой массы четко фиксируются сравнительно крупные (до 15–20 см) обломочные зерна, прилегающие вулканическому стеклу, кварцу или полевоому шпату. Их внешний контур заметно корродирован со стороны глинистого материала (табл. I, б).

Микроструктура поверхности цеолитизированного туфа крупноблочная, соответствующая призматическому или даже игольчатому очертанию кристаллов клиноптилолита. В зависимости от степени окристаллизованности минерала и ориентировки кристаллов относительно поверхности скола могут быть выделены следующие типы поверхности реплик: 1) удлиненно–призматическая с взаимно параллельным или радиальнолучистым расположением граней (табл. I, в; табл. II, а); 2) пористо–губчатая и мелкотаблитчатая с хорошо выраженными границами (табл. II, б).

Таблица

Рентгенограммы изученного цеолита и эталонного клиноптилолита (Mumpton, 1960)

Изученный цеолит		Эталонный клиноптилолит		Изученный цеолит		Эталонный клиноптилолит	
<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
0	9,0	10	9,0	-	-	1	2,42
5	7,99	4	7,94	-	-	1	2,38
5	6,7	3	6,77	1	2,35		
-	-	2	6,64	2	2,270	1	2,29
-	-	1	5,91	1	2,186	-	-
0,5	5,8	3	5,24	-	-		
6	5,1	1	5,11	2	2,124		
6	4,64	2	4,69	1	2,069		
-	-	2	4,48	2	2,011		
-	-	2	4,34	-	-		
2	4,27	-	-	4	1,956		
3	4,04	-	-	-	-		
10	3,97	10	3,96	1	1,869		
-	-	8	3,90	2	1,818		
-	-	1	3,83	3	1,772		
-	-	1	3,73	-	-		
2	3,69	-	-	-	-		
2	3,50	2	3,55	1	1,728		
-	-	2	3,46				
7	3,41	6	3,42	2	1,691		
8	3,32	-	-	2p	1,657		
7	3,22	-	-	-	-		
3	3,11	3	3,12	-	1,610		
-	-	2	3,07	-	-		
-	-	2	3,04	2	1,588		
10	2,97	5	2,97	0,5	2,318		
8	2,81	1	2,87	-	-		
-	-	3	2,82	1 т.р.	2,069		
-	-	1	2,80	-	-		
4	2,73	1	2,73	1	1,990		
-	-	1	2,72	-	-		
-	-	1	2,68	1	1,949		
4	2,54	-	-	1	1,901		
5	2,436	1	2,44	1	1,804		

Первый тип поверхности скола ориентирован вдоль удлинения кристаллов цеолита; второй - под некоторым углом к удлинению, а третий - перпендикулярно к нему. Изучение реплик показывает, что обычно преобладает первый тип поверхности скола, а два других встречаются более редко. Иногда можно наблюдать, как удлиненно-призматическая поверхность очень постепенно сменяется раковистой или пористо-губчатой.

Как показывает электронно-микроскопическое изучение, в образцах цеолитизированных туфов присутствуют участки, состоящие из монтмориллонита. Они фиксируются по характерной для этого минерала поверхности реплики. Встре-

чаются также обломочные зерна, принадлежащие неизменному вулканическому стеклу, кварцу или полевому шпату (табл. II, в).

Изложенные данные показывают высокую эффективность изучения туфов под электронным микроскопом методом реплик. Использование этого метода позволяет уверенно диагностировать глинистые минералы (монтмориллонит, смешанослойные фазы состава гидрослюда — монтмориллонит), цеолиты и обломочные зерна. Отсутствие предварительной механической дезинтеграции дает возможность наблюдать при высоких увеличениях (до 10 000–13 000 раз и более) естественные соотношения компонентов.

#### Литература

- Копорулин В.И. К познанию процессов аутигенного минералообразования в туфогенных породах. — Докл. АН СССР, 1973, т. 4.  
Копорулин В.И., Вознесенский А.И. Некоторые черты литологии верхнемеловых отложений побережья Пенжинской губы. — Литол. и полезн. ископ., 1969, № 6.  
Burst R.L., Kellef W.D. Scanning electron micrographs of different clay minerals and other selected samples. Internat. clay conference, Tokyo, 1969, v. 1.  
Mumpton G.A. Clinoptilolite reidentified. — Amer. Mineralogist, 1960, v. 45, N 3/4.

**И. Л. КОМОВ, Л. Н. ХЕТЧИКОВ, Л. И. ЦИНОБЕР, М. И. САМОЙЛОВИЧ**

### **ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ЭПР К ИЗУЧЕНИЮ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА**

Были изучены инфракрасные спектры поглощения, а также закономерности распределения структурной примеси алюминия по данным ЭПР в кристаллах кварца из различных хрусталеносных провинций Советского Союза. Полученные данные и разработанные методики представляют несомненный интерес, так как могут применяться для изучения типоморфных особенностей кварца, образованного при осадочных, метаморфических и магматических процессах.

Нами изучены спектры поглощения для 360 кристаллов кварца из 51 месторождения Памира, Алдана, Приполярного Урала; они записаны на двухлучевом автоматическом инфракрасном спектрофотометре UR-10 М в области 3200–3700 см<sup>-1</sup>. Образцы готовились в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 2,5 мм. Они вырезались из кристаллов кварца преимущественно параллельно плоскости ХҮ. Пластины подвергались гамма-облучению (источник Co<sup>60</sup>, доза 10 Мрд) при температуре 20°C. Кристаллы имели различную окраску. Наиболее широко были представлены цитриновые и дымчато-цитриновые, реже дымчатые кристаллы и аметисты. Из разных зон одного кристалла спектры снимались раздельно, при этом были получены основные графики ИК-спектров поглощения.

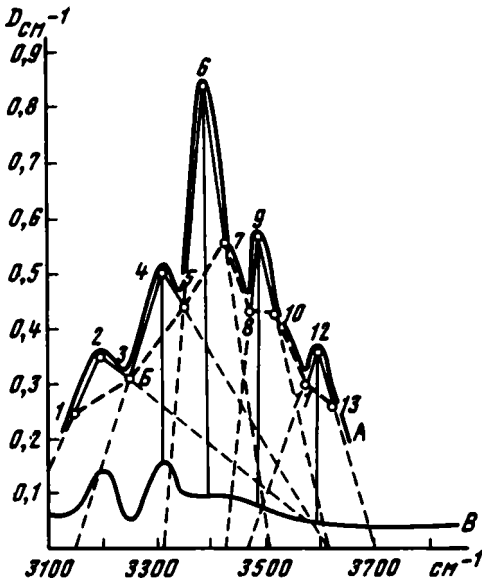
Метод ИК-спектроскопии позволяет идентифицировать природу водородсодержащих дефектов и определять их концентрацию. В кварце известны следующие виды водородсодержащих дефектов: ОН в тетраэдрах, где Al<sup>3+</sup> замещает Si<sup>4+</sup> (полосы 3320, 3385 см<sup>-1</sup>), ОН-полосы, возмущенные присутствием иона лития (3487, 3510 см<sup>-1</sup>), ОН в кремнекислородном тетраэдре (3600 см<sup>-1</sup>) и ОН-группы, принадлежащие молекулярной воде (диффузная полоса в области 3400 см<sup>-1</sup>; Brunner а. о., 1961; Kats, 1962).

Важными параметрами ИК-спектров кварца является интенсивность (высота) пиков (I) при качественном рассмотрении и площадь (ΔS) основных полос поглощения в области 3320, 3385, 3487, 3510, 3600 см<sup>-1</sup> при ко-

личественной оценке. Для каждой из названных полос поглощения на графиках вычислялись соответствующие координаты, состоящие не менее чем из трех точек для одной полосы. Численная величина (в %) каждой точки переводилась по таблицам в оптическую плотность, выраженную величиной  $D \text{ см}^{-1}$ . Чтобы исключить влияние размеров образца, значения параметров ИК-спектров (в  $D \text{ см}^{-1}$ ) были приведены к единой толщине пластины, равной 1 см, по формуле

$$D = \frac{D_1}{d} \cdot 10, \text{ где } D_1 - \text{коэффициент поглощения; } d - \text{толщина образца. По}$$

полученным численным значениям координат для каждой из полос поглощения строились графики ИК-спектров в области  $3100\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ , на которые нано-



Принципы измерения площадей полос поглощения ИК-спектров кристаллов кварца

- А - полоса поглощения ИК-спектров;
- Б - диффузивная полоса поглощения;
- В - дискретные полосы кварца; 1-13 - координаты точек для построения площади полос поглощения

сились дискретные полосы. При интерпретации результатов ИК-спектров использовалась величина, которая учитывала бы основной параметр полос поглощения - площадь  $\Delta S$  (рисунок). Наиболее рациональный способ измерения относительной площади соответствующих полос поглощения был подобран эмпирически. Для этого было использовано два приема. Первый - измерение площади планиметром и второй - взвешивание кальки, фиксирующей контуры полос поглощения. Установлено, что наиболее точные результаты получаются при втором способе. Различия площадей полос поглощения с максимумами, соответствующими  $3320, 3385 = \text{OH}(\text{Al}), 3487, 3510 = \text{OH}(\text{Al-Li})$  и  $3600 = \text{OH}$  а также площадь  $\text{OH}$  диффузионной и  $\text{OH}$  общей полос были положены в основу сравнения ИК-спектров кристаллов кварца.

Данные, полученные при изучении ИК-спектров искусственного кварца, выращенного в различных условиях (среда, температура, скорость роста), позволили установить определенные закономерности в изменении относительной интенсивности полос различных  $\text{OH}$  дефектов.

Известно, что в случае замкнутой системы изменение температуры минералообразования само по себе не должно вести к существенному изменению концентрации примеси щелочных ионов. В то же время концентрация водородных ионов в значительной степени зависит от температуры. Поэтому можно пред-

полагать, что отношение площадей полос поглощения  $\frac{\text{OH}(\text{Al-Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$  будет в известной степени характеризовать температурные условия кристаллообразования.

Таблица 1

Отношение площадей основных инфракрасных полос поглощения кристаллов кварца

Месторождение	$\frac{\text{OH(Al-Li)}}{\text{OH(Al)}}$		$\frac{\text{OH}(3600)}{\text{OH(Al)}}$		$\frac{\text{OH}_{\text{дифф}}}{\text{OH}_{\text{общ}}}$	
	$\bar{c}^*$	Пределы изменения $\bar{c}$	$\bar{c}$	Пределы изменения $\bar{c}$	$\bar{c}$	Пределы изменения $\bar{c}$
Кристаллы дымчатой окраски						
Сураиз	0,1	0,1	0,16	0,13-0,18	0,92	0,90-0,96
Пуйва	0,1	0,1	0,21	0,17-0,27	0,89	0,86-0,95
Ишорское	0,1	0,1	0,66	0,64-0,68	0,94	0,91-0,94
Иркусей	0,1	0,1	0,46	0,45-0,47	0,95	0,98-0,94
Новое	0,1	0,1	0,36	0,35-0,37	0,86	0,85-0,87
Южное Лезвие	0,1	0,1	0,23	0,22-0,24	0,96	0,95-0,97
Маньхобею	0,1	0,1	0,13	0,12-0,14	0,93	0,83-0,95
Зор-Ярчи-Чак	0,1	0,1	0,34	0,18-0,36	0,92	0,84-0,96
Кукурт-Джилга	0,1	0,1	0,22	0,16-0,32	0,89	0,80-0,90
Буры-Джилга	0,1	0,1	0,31	0,20-0,40	0,92	0,90-0,96
Мукур-Чечекты	0,1	0,1	0,20	0,16-0,24	0,96	0,96-0,98
Рабину	0,1	0,1	0,35	0,34-0,36	0,83	0,82-0,92
Пастхуф	0,1	0,1	0,20	0,19-0,21	0,91	0,90-0,92
Бартанг	0,1	0,1	0,16	0,15-0,18	0,96	0,95-0,97
Ракэоу (аметист)	0,1	0,1	0,13	0,12-0,14	0,93	0,90-0,96
Кристаллы дымчато-цитриновой окраски						
Холодное	0,1	-	0,42	-	0,56	-
Пять Пальцев	0,1	-	0,20	-	0,90	-
Перекастное	0,1	-	0,19	-	0,89	-
Бугарыкта	0,1	-	-	-	0,82	-
Левый Борт						
Мраморов	0,1	-	0,12	-	0,86	-
Хорджив	0,1	-	0,32	-	0,88	-
Дальнее	0,1	-	0,14	-	0,84	-
Оуди	0,1	-	0,18	-	0,84	-
Гудживас	0,1	-	0,25	-	0,86	-
Баджу	0,1	-	0,25	-	0,91	-
Бартанг	0,1	-	0,18	-	0,96	-
Лянгар	0,1	-	0,20	-	0,83	-
Находка 5	0,1	-	0,10	-	0,82	-
Барнавадж	0,1	-	0,23	-	0,80	-
Хугас	0,1	-	0,16	-	0,72	-
Рооч	0,1	-	0,11	-	0,86	-
Гранитное	0,1	-	0,18	-	0,90	-
Лапча	0,1	-	0,36	-	0,90	-
Николай-Шор	0,1	-	0,16	-	0,84	-
Кристаллы цитриновой окраски						
Гранитное	0,37	0,83-0,16	0,23	0,10-0,57	0,83	0,43-0,98
Лапча	0,19	0,40-0,12	0,24	0,13-0,33	0,93	0,85-0,98
Николай-Шор	0,50	0,38-0,55	0,12	0,10-0,20	0,75	0,65-0,84
Пирамида	0,47	0,50-0,47	0,11	0,10-0,12	0,96	0,92-0,98
Вангур	0,83	0,90-0,76	0,21	0,16-0,23	0,89	0,88-0,90
Золото-Шор	0,66	0,90-0,62	0,36	0,35-0,37	0,85	0,84-0,86
Пеленгичей 3	0,33	0,47-0,27	0,20	0,19-0,34	0,66	0,63-0,70
Желанное	0,38	0,83-0,17	0,23	0,10-0,46	0,85	0,76-0,93
Холодное	0,38	0,90-0,22	0,39	0,33-0,47	0,90	0,87-0,96
Пять Пальцев	0,58	1,00-0,37	0,16	0,06-0,23	0,85	0,75-0,96
Перекастное	0,52	0,83-0,32	0,19	0,18-0,20	0,94	0,79-1,0
Бугарыкта	0,21	0,52-0,12	0,25	0,12-0,39	0,84	0,72-0,96
Таборное	1,00	1,25-0,52	0,10	0,06-0,18	1,0	0,98-1,0
Пустынное	0,66	0,76-0,58	0,16	0,06-0,23	0,83	0,77-0,90

Таблица 1 (окончание)

Месторождение	$\frac{OH(Al-Li)}{OH(Al)}$		$\frac{OH(3600)}{OH(A)}$		$\frac{OH_{\text{лифф}}}{OH_{\text{общ}}}$	
	$\bar{c}$	Пределы изменения $\bar{c}$	$\bar{c}$	Пределы изменения $\bar{c}$	$\bar{c}$	Пределы изменения $\bar{c}$
	Малый Нихот	0,71	1,00-0,55	0,28	0,20-0,29	0,83
Большой Нихот	0,26	0,50-0,25	0,23	0,20-0,26	0,71	0,68-0,75
Левый Борт						
Мраморов	0,21	0,58-0,10	0,33	0,23-0,35	0,87	0,70-0,94
Шавуд	0,62	0,71-0,52	0,12	0,08-0,20	0,89	0,87-0,91
Хорджив	0,36	0,50-0,28	0,31	0,28-0,46	0,88	0,80-0,90
Дальнее	0,25	0,58-0,14	0,10	0,07-0,22	0,86	0,77-0,95
Пик Облачный	0,20	0,21-0,18	0,26	0,20-0,30	0,88	0,82-0,95
Оуди	0,22	0,25-0,21	0,36	0,10-0,40	0,76	0,70-0,78
Гудживас	0,28	0,33-0,22	0,26	0,10-0,36	0,80	0,70-0,85
Баджу	0,20	1,11-0,11	0,14	0,10-0,25	0,99	0,96-1,0
Бартанг	0,50	0,83-0,37	0,18	0,11-0,20	0,96	0,95-0,98
Лянгар	0,47	0,32-0,54	0,16	0,10-0,23	0,85	0,71-0,94
Шумное	0,47	0,45-0,55	0,17	0,10-0,21	0,84	0,81-0,85
Роог	0,90	1,00-0,71	0,26	0,19-0,30	0,89	0,80-0,92
Рооч	0,55	0,71-0,38	0,16	0,11-0,20	0,40	0,86-0,96
Барнавадж	0,59	0,66-0,50	0,43	0,30-0,48	0,86	0,82-0,90
Джауваси	0,36	0,36-0,25	0,16	0,10-0,20	0,86	0,82-0,89

\* Среднее значение величины отношения.

При увеличении температуры это отношение должно уменьшаться. Конечно необходимо учитывать то, что это отношение также зависит от ряда других факторов. Отношения площадей полос поглощения приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что для дымчатых кристаллов кварца характерно небольшое содержание водородных дефектов, лития, а отношение площадей полос поглощения меньше 0,1. Поэтому использование ИК-спектров поглощения для кристаллов с дымчатой окраской для оценки температурных условий их формирования затруднительно. Можно только отметить, что эти кристаллы кварца образовались при более высоких температурах, чем цитриновые. Это подтверждается данными ЭПР, так как кристаллы с повышенным содержанием структурной примеси алюминия и соответственно высокой плотностью дымчатой окраски образуются при высоких температурах.

Для цитриновых кварцев в зависимости от отношения площадей полос  $\frac{OH(Al-Li)}{OH(Al)}$

можно выделить три группы объектов:

- 1) высокотемпературные (отношение 0,1-0,3) - месторождения Лапча, Большой Нихот, Бугарыкта, Пик Облачный, Левый Борт Мраморов, Оуди, Баджу, Гудживас, Дальнее;
- 2) среднетемпературные (отношение 0,2-0,5) - месторождения Желанное, Николай Шор, Гранитное, Пирамида, Холодное, Шумное, Лянгар, Хорджив, Джауваси, Пеленгичей;
- 3) низкотемпературные (отношение 0,5-1,0) - месторождения Пять Пальцев, Перекатное, Пустынное, Таборное, Шавуд, Роог, Барнавадж, Рооч, Вангур.

Такое разделение на группы соответствует данным по относительным температурам образования кристаллов, определяемым методом гомогенизации. Применение ИК-спектроскопии для оценки относительных температур роста имеет ряд преимуществ перед методом гомогенизации, поскольку достаточно однородные участки кварца не содержат включений, а для непрозрачных зон возможности определения температур этим методом ограничены.

Изучение ИК-спектров дало также возможность оценить относительные скорости роста кристаллов кварца из различных месторождений и условно выделить среди них пять групп. Для этого использовалось отношение площадей поглощения  $\frac{OH_{\text{дифф}}}{OH_{\text{общ}}}$ , причем экспериментально было установлено (Крейскоп,

Цинобер, 1962), что чем ближе это отношение к единице, тем больше скорость роста кристаллов.

1. Отношение 0,95–1; шитриновые и дымчатые кристаллы следующих месторождений (в скобках указано отношение): Таборное (1), Пирамида (0,96), Баджу (0,99), Южное Лезвие (0,96), Мукур-Чечекты (0,97).

2. Отношение 0,95–0,90; Холодное (0,90), Перекатное (0,94), Лапча (0,93–0,90), Иркусей (0,95), Ишорское (0,94), Сураиз (0,92), Зор-Ярчи-Чак (0,92), Буры-Джилга (0,92), Пастхуф (0,91), Ракзоу (0,93).

3. Отношение 0,90–0,85; Лянгар (0,85), Дальнее (0,86), Пик Облачный (0,88), Пуйва (0,89), Новое (0,86).

4. Отношение 0,85–0,87; Гранитное (0,83), Барнавадж (0,80), Хугас (0,72), Оудуи (0,84), Лянгар (0,83), Бугарыкта (0,82).

5. Отношение менее 0,80; Николай Шор (0,75), Пеленгичей (0,66), Мионо-Дара (0,75).

Отметим, что минимальные значения отношения  $\frac{OH_{\text{дифф}}}{OH_{\text{общ}}}$  характерны для высококачественных кристаллов кварца.

По данным изучения ИК-спектров синтетического кварца, выращенного в различных условиях, интенсивность полос поглощения в области  $3600 \text{ см}^{-1}$  зависит от величины кислотности – щелочности среды образования кристаллов.

Отношение площадей полос  $\frac{OH(3600)}{OH(AI)}$  может использоваться в качестве харак-

теристики кислотности – щелочности кварцобразующих растворов. С увеличением щелочности это отношение должно возрастать. Согласно приведенным в табл. 1 данным, можно расположить изученные месторождения по степени уменьшения щелочности хрусталеобразующей среды в следующий ряд: Холодное, Золото-Шор, Хорджив, Желанное, Пик Облачный, Малый Нихот, Бугарыкта, Лапча, Мионо-Дара, Гранитное, Перекатное, Пять Пальцев, Пустынное, Лянгар, Рабину, Барнавадж, Хугас, Пирамида, Николай-Шор, Гудживас, Шавуд, Дальнее, Шумное, Оудуи, Таборное, Джавуасы.

Изменения величины кислотности – щелочности среды для отдельных месторождений наряду с другими генетическими особенностями, обуславливают физико-химические характеристики образования кристаллов кварца, содержание в них элементов-примесей, особенно алюминия.

Для оценки изменения условий роста во времени, особенно при изучении зонарной структуры, эффективно применение метода ЭПР, позволяющего определять тип и концентрацию структурных примесей. Известно, что в кварце из таких примесей наиболее распространенной является алюминий. Его содержание как раз и обуславливает дымчатую окраску при гамма-облучении за счет образования парамагнитных дырочных Al-центров (O'Brien, Pryce, 1954, Griffiths и др., 1954). Этот элемент в решетке кварца может присутствовать также в качестве неструктурной примеси (Цинобер и др., 1965). Однако в этом случае он не участвует в образовании центров дымчатой окраски.

Метод ЭПР дает возможность выяснить относительное содержание алюминиевых центров дымчатой окраски. Из монокристаллов кварца месторождений Памира и Приполярного Урала вырезали пластинки одинакового веса и размера  $20 \times 4 \times 3$  мм. При измерениях большую грань пластинки располагали вертикаль-



но, и все образцы имели одинаковую ориентацию кристаллографических осей относительно направления магнитного поля. Измерение относительного содержания алюминия в образцах кварца проводили после гамма-облучения (источник  $Co^{60}$ , доза 10 Мрд) на установке РЭ-1301 при температуре 77°К. Результаты приведены в таблицах 2 и 3. Для кристаллов кварца характерно неравномерное распределение структурной примеси алюминия. Установлена прямая зависимость между температурой гомогенизации газовой-жидких включений в кварце и содержанием структурной примеси алюминия. Так, в кристаллах кварца Восточного Памира (температура гомогенизации включений в которых составля-

Таблица 2

Относительное содержание алюминиевых центров в кристаллах кварца Памира и Урала по данным ЭПР

Месторождение	Вмещающие породы	Число проб	Среднее значение интенсивности сигнала ЭПР, усл.ед.	Пределы колебаний интенсивности сигналов ЭПР, усл.ед.	Окраска кварца после гамма-облучения
Мионо-Дара	Кварциты	43	50,0(2,7)*	11-140	Дымчато-цитриновая
Лянгар	"	24	53,0(3,0)	14-90	"
Дальнее	"	20	30,0(6,2)	11-93	"
Джауваси	"	40	37,0	11-97	Цитриновая
Барнавадж	"	40	45,0(6,0)	30-64	Дымчато-цитриновая
Шумное	"	10	74,0(7,2)	50-111	"
	Граниты				
Оудя	"	2	30,0(5,0)	12-46	"
Ракзоу	Сланцы	5	3,0(2,3)	2-3	Аметистовая
Пик Облачный	Мраморы	3	95,0	90-100	Дымчатая
Роог	Граниты	2	45,0(5,1)	20-48	Цитриновая
Зор-Ярчи-Чак	Амфиболиты	30	112,0(5,7)	12-350	Дымчатая
Желанное	Кварциты	36	51,0(15)	11-98	Дымчато-цитриновая
Желанное	"	14	47,0(14)	15-80	Цитриновая
Черное	"	5	40,0(10)	11-56	Дымчато-цитриновая
Новое	"	6	41,0(5)	16-52	"
Скалистое	"	8	41,0(0,5)	12-94	"
Суранз	Сланцы	24	12,0(0,5)	11-23	Дымчатая, бесцветная
Иркусей	Диориты	10	58,0(12,0)	11-60	Дымчатая
Пуйва	Сланцы	5	30,0(2,0)	21-48	"
Маньхобею	"	8	50,0(1,0)	14-77	"
Лапча	"	6	49,0(2,0)	16-60	"
Пеленгичей	Мраморы	5	65,0(7,0)	12-80	Дымчато-цитриновая

\* В скобках указано содержание алюминия (в тысячных долях процента) на основании химических анализов.

Таблица 3

Распределение аллюминиевых центров по объему кристаллов кварца по данным ЭПР

Месторождение	Окраска кварца	Число определений	Относительное содержание Al-центров, усл. ед.			
			в головке	в средней части	основании	колебания в средней части кристаллов
Мионо-Дара	Дымчато-цитриновая	60	45,0	55,0	46,0	32,0
Лянгар	"	30	61,0	82,0	92,0	42,0
Джауваси	"	65	36,0	37,0	38,0	10
Дальнее	"	25	35,0	33,0	32	5
Шумное	"	15	72,0	81,0	69	25
Желанное	"	28	59,0	55,0	52,0	32
Скалистое	"	10	12	16	16	14
Сураиз	Дымчатая	20	12	12	12	-
Зор-Ярчи-Чак	"	40	74	100	93	50
Маньхобею	"	10	30	60	50	26
Пуйва	"	5	21	48	25	-

ет 320–350°C) содержится значительно больше структурного алюминия (до 112 усл. ед.), чем в других объектах. Интенсивность линий ЭПР коррелирует с плотностью дымчатой окраски. Показателем равномерности распределения структурной примеси алюминия принята величина минимального и максимального значения интенсивности линий ЭПР определенных объектов (табл.3).

Постепенное и плавное изменение относительного содержания алюминия характерно для однородно окрашенных (обычно высококачественных) кристаллов.

Таким образом, приведенные данные показывают, что использование структурно-чувствительных методов (ИК-спектроскопия, ЭПР) позволяет оценить характер изменения условий образования кристаллов кварца (относительная температура, кислотность – щелочность среды, скорость роста). При этом различия в условиях роста кристаллов по месторождениям могут быть охарактеризованы определенными количественными значениями.

#### Литература

- Крейскоп В.Н., Цинобер Л.И. Некоторые особенности инфракрасных спектров пропускания кристаллов искусственного кварца в области 3 мк. – Труды Всес.н.-иссл.ин-та синтеза минералов, 1962, т.6.
- Цинобер Л.И., Самойлович М.И., Гордиенко Л.А. Некоторые особенности дымчатой окраски кварца с примесью германия и алюминия. – Кристаллогр., 1965, т.10, № 6.
- Brunner G.O., Wondratschek F.L., Laves F. Ultrarotuntersuchungen uber den Einbau von H in naturlichen Quartz. – Z. Elektrochem., 1961, Bd. 65.
- O' Brien C.M., Pryce M.L. The structure of the colour in smoky quartz. – Report Bristol Conf. London, Physical Society, 1954.
- Griffiths J.H.E., Owen J., Ward J.M. Paramagnetic resonance in neutronirradiated diamond and smoky quartz. – Nature, 1954, v. 173.
- Kats A. Hydrogen in  $\alpha$ -quartz. – Philips Res. Repts, 1962, v. 17.

## РЕПЕРЫ ПЛОТНОСТИ

За последнее время метод гравитационного градиентного поля стал широко использоваться в геолого-минералогических лабораториях как для анализа плотностных свойств минералов, так и для разделения по плотности "мономинеральных" образцов и поликомпонентных смесей. Этому способствуют два обстоятельства: 1) среди всех известных методов исследования минералов и пород по плотности метод гравитационного градиентного поля является наиболее точным и наиболее приспособленным для массовой работы, при этом образцы исследуют либо в гравитационной градиентной трубке, либо в колонке жидкости со ступенчатым изменением плотности (Кац, 1966, 1973); 2) исследование мономинеральных образцов в гравитационном градиентном поле часто дает возможность получить интересную генетическую информацию, в особенности при использовании этого метода в совокупности с другими физико-химическими методами исследования - микроскопическими, структурными, химическими и другими (Кац, Симанович, 1974; см, также статьи М.Я. Каца, и др., В.Д. Шутова и др. в наст. сб.).

Исследования плотностных свойств минералов в гравитационных градиентных трубках и в колонках жидкостей со ступенчатым изменением плотности невозможны без заранее откалиброванных реперов плотности. Для того чтобы калибровочные данные реперов не менялись во время работы, реперы должны быть изготовлены из материала, химически не взаимодействующего с используемыми тяжелыми жидкостями, быть по возможности прочными и иметь гладкую поверхность без пор и трещин, исключаящую прилипание к ней микропузырьков газа.

В гравитационных градиентных трубках равновесные положения реперов играют роль опорных точек, которые позволяют переводить шкалу прибора в шкалу плотности. Успех разделения минералов посредством создания колонок жидкостей со ступенчатым изменением плотности определяется исключительно наличием точно откалиброванных и правильно подобранных реперов, которые используются при изготовлении жидкостей с требуемой плотностью.

В настоящее время используют два типа реперов (рис. 1). К первому типу относятся реперы, изготовленные из однородного материала. Например, чистые обломки отдельных минералов (кварц, микроклин и др.), кусочки оптического стекла и т.п. Преимуществом этого типа реперов является то, что при случайном откалывании от них небольших осколков их плотность не изменяется и они могут быть снова использованы. Для реперов второго типа характерен неоднородный состав. Они могут быть выполнены из стекла "пирекс" с пузырьком воздуха или со впаянной платиновой проволочкой. Реперы этого типа обладают тем преимуществом, что их плотность может быть подогнана под необходимые значения. В то же время они требуют исключительно бережного отношения и подлежат частым повторным калибровкам, так как при случайном откалывании кусочка стекла их калибровочные данные изменяются. Поэтому при прак-

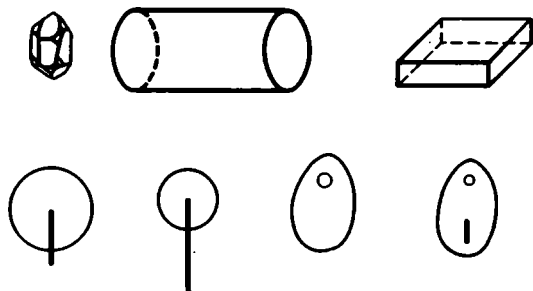


Рис. 1. Реперы плотности. Вверху - реперы из однородного материала. Внизу - неоднородные реперы (стекло "пирекс" с впаянной платиной или пузырьком воздуха)

Таблица 1

Плотность бесцветного оптического стекла разных марок \*

Марка стекла	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Марка стекла	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Марка стекла	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Кварцевое стекло	2,20	К 20	2,61	ТК 1	3,08
ЛК 5	2,27	К 19	2,62	БК 9	3,10
ЛК 6	2,30	БФ 1	2,67	БК 10	3,12
ЛК 7	2,30	КФ 8	2,68	ТФ 11	3,14
ЛК 1	2,33	КФ 1	2,69	ОФ 3	3,15
ЛК 4	2,33	КФ 3	2,71	БФ 6	3,16
К 1	2,36	ОФ 2	2,71	ТК 2	3,20
К 2	2,38	ЛФ 10	2,73	ЛФ 6	3,22
ЛК 3	2,46	К 15	2,76	ЛФ 7	3,23
К 3	2,47	БК 4	2,76	ЛФ 5	3,23
К 5	2,47	БК 8	2,85	БФ 7	3,23
КФ 5	2,50	БК 6	2,86	ТК 23	3,24
К 17	2,51	ЛФ 1	2,86	БФ 8	3,28
КФ 7	2,51	БК 11	2,91	ТК 3	3,29
К 8	2,52	БФ 4	2,92	БФ 19	3,36
КФ 6	2,52	БФ 23	2,92	ФК 4	3,38
К 14	2,53	ФК 13	2,93	ФК 14	3,39
ЛФ 12	2,54	Ф 9	2,93	ТК 13	3,44
ОФ 1	2,56	ФК 3	2,94	СТК 12	3,46
ЛФ 8	2,57	БК 12	3,02	БФ 27	3,46
КФ 4	2,57	ЛФ 11	3,02	БФ 25	3,47
ФК 1	2,58	БК 13	3,04	ОФ 4	3,48
К 18	2,58	ТК 12	3,06	Ф 6	3,48
ЛФ 9	2,61	БФ 18	3,07		

\* См. каталог "Бесцветное оптическое стекло", а также "Справочник конструктора оптико-механических приборов".

тическом использовании они уступают однородным реперам. В то же время подбор необходимого количества чистых обломков минералов требуемой плотности довольно сложен, и их поверхность в большинстве случаев осложнена кавернами, микротрещинами и другими дефектами. Поэтому наиболее целесообразным является изготовление реперов плотности из оптического стекла. Подобные реперы впервые были изготовлены во ВСЕГЕИ и представляли собой обломки оптического стекла. В настоящее время реперы, изготавливаемые из разных марок оптического стекла в Геологическом институте АН СССР, делаются в форме цилиндров, таблеток или прямоугольных параллелепипедов с соответствующим номером. Форма и размеры реперов определяются условиями их эксплуатации; поверхность их полируется.

Каждая марка оптического стекла характеризуется определенной плотностью. В таблицах 1 и 2 приведены плотности бесцветных и цветных стекол разных марок, подобранных в интервале 2,2–3,5 г/см<sup>3</sup>. Список не претендует на полноту, но он может быть полезен при подборе определенных марок стекол для использования в качестве реперов плотности. В этом плотностном интервале расположены основные породообразующие минералы осадочных пород (кварц, полевые шпаты и др.). На рис. 2 приведено распределение по плотности более сорока марок цветных и бесцветных оптических стекол. На рисунке видно, что

в некоторых плотностных интервалах оптических стекол очень мало или их нет. В этих случаях, а также в случаях применения реперов более легких, чем  $2,2 \text{ г/см}^3$ , можно использовать неоднородные реперы, плотность которых может быть подогнана под требуемые значения.

Согласно ГОСТам на оптические стекла каждая марка характеризуется плотностью до второго знака после запятой. Плотность данной марки стекла

Таблица 2

Плотность цветных стекол разных марок \*

Марка стекла	Плотность, $\text{г/см}^3$	Марка стекла	Плотность, $\text{г/см}^3$	Марка стекла	Плотность, $\text{г/см}^3$	Марка стекла	Плотность, $\text{г/см}^3$
СЗС 19	2,27	ТС 2	2,53	СС 4	2,51	КС 13	2,64
СЗС 20	2,27	ТС 3	2,53	СС 1	2,51	КС 14	2,64
БС 2	2,28	ТС 4	2,53	НС1	2,51	КС 15	2,64
СЗС 12	2,28	ОС 5	2,55	СС 13	2,52	КС 17	2,64
СЗС 11	2,28	ОС 6	2,55	СС 9	2,52	КС 18	2,64
ВС 11	2,33	ОС 16	2,55	СС 8	2,52	КС 19	2,64
БС 4	2,38	ЗС 2	2,56	ЗС 1	2,52	УФС 6	2,65
ЖС 19	2,40	СЗС 7	2,57	ЗС 3	2,52	УФС 2	2,65
ФС 6	2,40	КС 2	2,58	ЗС 6	2,52	БС 12	2,66
ФС 7	2,40	СЗС 8	2,59	ЖЗС 9	2,52	СЗС 14	2,67
УФС 4	2,41	СЗС 16	2,60	ЖЗС 4	2,52	ЖЗС 10	2,73
НС 6	2,42	СЗС 9	2,61	ЖЗС 1	2,52	ПС 7	2,72
НС 7	2,42	СЗС 5	2,63	НС 2	2,52	СЗС 10	2,74
НС 8	2,42	СС 14	2,63	НС 3	2,52	ЖС 3	2,78
НС 9	2,42	СЗС 15	2,64	ТС 5	2,52	ПС 11	2,83
НС 13	2,43	ЖС 11	2,64	ТС 6	2,52	ЗС 8	2,83
НС 10	2,43	ЖС 12	2,64	ТС 7	2,52	ЖЗС 18	2,84
НС 11	2,46	ЖС 16	2,64	БС 3	2,52	УФС 1	2,84
ЖС 9	2,47	ЖС 17	2,64	ФС 1	2,53	ЗС 7	2,85
БС 12	2,47	ЖС 18	2,64	СЗС 3	2,53	ПС 2	2,86
НС 12	2,48	ОС 11	2,64	ЖЗС 12	2,53	УФС 3	2,88
БС 10	2,50	ОС 12	2,64	ЖЗС 13	2,53	БС 5	3,23
ЖЗС 6	2,50	ОС 13	2,64	ЖЗС 17	2,53	СС 5	3,25
ЖЗС 5	2,50	ОС 14	2,64	ИКС 1	2,53	ПС 13	3,26
СЗС 17	2,50	ОС 17	2,64	ИКС 2	2,53	ПС 9	3,26
СС 6	2,51	КС 10	2,64	ИКС 3	2,53	СЗС 18	3,29
СС 2	2,51	КС 11	2,64	ТС 1	2,53	ПС 8	3,37

\* См. каталог "Цветное оптическое стекло".

Таблица 3

Плотности образцов разных варок оптического стекла марки ЛК 5

№ варки	Плотность, $\text{г/см}^3$	№ варки	Плотность, $\text{г/см}^3$	№ варки	Плотность, $\text{г/см}^3$
1	2,265	5	2,276	9	2,270
2	2,273	6	2,272	10	2,275
3	2,270	7	2,274	11	2,274
4	2,272	8	2,271	12	2,268

может изменяться от варки к варке в этих пределах. Значения плотности разных варок одной и той же марки стекла представляют собой некоторое распределение (рис. 3, 4).

В таблицах 3 и 4 приведены измеренные значения плотности разных варок стекла одной и той же марки. Из рисунков видно, что разброс плотности достигает  $\sim 0,01 \text{ г/см}^3$  в соответствии с ГОСТами. Это позволяет в случае необходимости иметь реперы с близкими плотностями, подбирать их из оптического стекла одной марки, но разных варок. Приведенные материалы показывают, с какой точностью можно использовать значения плотности разных марок оптических стекол, даваемые в каталогах, для подбора реперов плотности.

Однородные реперы из оптического стекла, так же как и реперы неоднородного состава, подлежат калибровке. Калибровка может проводиться разными способами. Наиболее точным и широко распространенным является метод гидростатического взвешивания (в Институте метрологии им. Д.И. Менделеева методом гидростатического взвешивания реперы калибруются до  $\pm 10^{-4} \text{ г/см}^3$ ; Смирнова, Торопин, 1967). Можно калибровать реперы и в гравитационной градиентной трубке (путем сопоставления их с ранее откалиброванными эталонными реперами). Необходимая точность калибровки реперов определяется задачами, для решения которых их готовят.

Так, например, для приготовления жидкостей, необходимых при разделении минералов, можно использовать кусочки оптического стекла определенных марок. Согласно данным таблиц 1 и 2 их плотности известны с точностью  $\pm 0,01 \text{ г/см}^3$ . Именно этой точностью возможно разделение минералов таким простым путем.

При исследовании статистических характеристик плотности кварца песчаных отложений разного генезиса в гравитационных градиентных трубках необходимо использовать реперы, откалиброванные с точностью  $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ , а иногда и точнее.

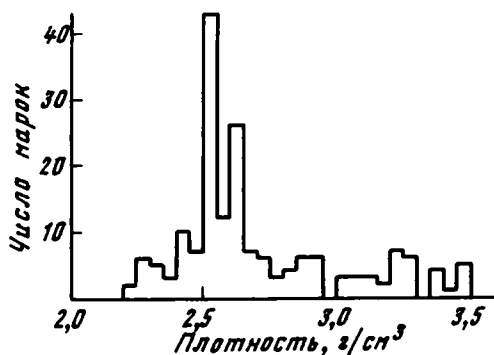


Рис. 2

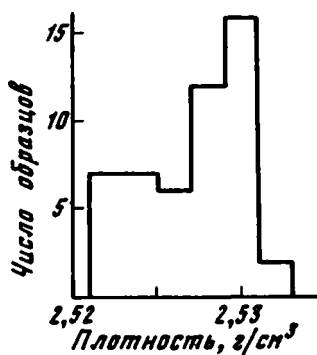


Рис. 4

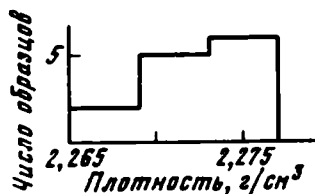


Рис. 3

Рис. 2. Распределение плотности разных марок оптических стекол

Рис. 3. Распределение плотности образцов разных варок оптического стекла марки ЛК 5

Рис. 4. Распределение плотности образцов разных варок оптического стекла марки К 8

Таблица 4

Плотность образцов разных варок оптического стекла марки К 8

№ варки	Плотность, г/см <sup>3</sup>	№ варки	Плотность, г/см <sup>3</sup>	№ варки	Плотность, г/см <sup>3</sup>	№ варки	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	2,523	14	2,530	27	2,522	40	2,527
2	2,525	15	2,528	28	2,520	41	2,530
3	2,531	16	2,531	29	2,530	42	2,530
4	2,528	17	2,530	30	2,523	43	2,529
5	2,527	18	2,527	31	2,524	44	2,522
6	2,523	19	2,528	32	2,527	45	2,531
7	2,529	20	2,529	33	2,527	46	2,532
8	2,529	21	2,527	34	2,522	47	2,529
9	2,527	22	2,524	35	2,528	48	2,529
10	2,530	23	2,524	36	2,528	49	2,529
11	2,531	24	2,527	37	2,528	50	2,526
12	2,523	25	2,523	38	2,521	51	2,528
13	2,531	26	2,524	39	2,531		

В заключение необходимо отметить, что изготовление комплектов реперов плотности с равномерной шкалой требует предварительного решения некоторых методических вопросов, связанных с технологией варки оптических стекол с заданной плотностью.

#### Литература

- Бесцветное оптическое стекло. Каталог. М., Всес. объедин. Машприборинторг, [б/г].
- Кац М.Я. Новые методы исследования минералов в гравитационном поле. М., "Наука", 1966.
- Кац М.Я. Конус жидкости со ступенчатым изменением плотности. - Приборы и техника эксперимента, 1973, № 1.
- Кац М.Я., Симанович И.М. Кварц кристаллических горных пород. М., "Наука", 1974.
- Смирнова Н.А., Торопин С.И. Определение плотности твердых тел. - Измерит. техника, 1967, № 4.
- Справочник конструктора оптико-механических приборов. М.-Л., Машгиз, 1963.
- Цветное оптическое стекло. Каталог. М., Внешторгиздат, [б/г].

С. С. САВКЕВИЧ, Н. А. ШЕЙНЕРМАН, И. Г. МУРАТОВА,  
Т. Н. ПОПКОВА

#### ОБ ИЗУЧЕНИИ ЭФФЕКТА ТЕРМОВЫСВЕЧИВАНИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ

В последние два десятилетия с момента появления работы Ф. Даниельса и его соавторов (1953) термоллюминесценция как средство научного исследования геологических объектов стала привлекаться для определения относительно возраста ряда минералов и некоторых горных пород, при палеотемпературных исследованиях и т.п. Вместе с тем до сих пор было неизвестно приложение термоллюминесценции к изучению органических минералов полимерного строения, не было даже ясно, обладают ли они таким свойством. Поэтому

нами впервые было предпринято изучение янтаря и янтареподобных ископаемых смол для выяснения наличия у них термомлюминесценции, а также возможностей решения применительно к интересующим нас объектам задач, доступных для этого метода. При этом было изучено 120 образцов янтаря и янтареподобных ископаемых смол, в том числе сукцинита, геданита, румэнита, шрауфита, стантинита и других.

Исследование производилось на установке УТЛ-1 ("Термомл"), предназначенной для сравнительной оценки термомлюминесценции минералов в воздухе в области температур от +20 до +400°С с помощью так называемых кривых свечения. Проба исследуемых ископаемых смол, измельченных до пудры с диаметром частиц 1-5 мкм, насыпалась тонким слоем на нагревательное устройство. Люминесцентный поток, вызванный нагреванием пробы, отражается от поворотного зеркала и попадает на катод ФЭУ-29<sup>1</sup>. Сигнал с ФЭУ поступает на вход усилителя и после усиления записывается самописцем на диаграммной ленте. Температура пробы измеряется хромель-копелевой термопарой и наблюдается с помощью милливольтметра, шкала которого проградуирована.

Открытие явления люминесценции ископаемых смол при нагреве позволило изучить влияние некоторых факторов: степени измельченности образца, скорости нагрева на температуру и интенсивность пиков свечения. Сравнение кривых свечения образцов при различной степени измельченности показало, что интенсивность свечения янтаря, растертого до состояния пудры (диаметр частиц 1-5 мкм), является максимальной, а температура пика высвечивания - наиболее низкой по сравнению с другими пробами более крупного помола (тертый янтарь - 30 мкм и стружка - 100 мкм), для которых характерно систематическое смещение пиков высвечивания на 30±5°С в область более высоких температур. Поскольку интенсивность свечения ископаемых смол значительно ниже, чем у большинства изученных ранее минералов (съемка кривых производилась без ослабления люминесценции), оказалось целесообразным впрямь работать с образцами, измельченными до 1-5 мкм, тем более, что изменение характера кривых высвечивания (появление дополнительных пиков и т.п.) для проб янтаря различной степени измельчения не отмечалось. Повышение скорости нагрева также влечет смещение пиков высвечивания в область более высоких температур.

Отмеченное повышение интенсивности и понижение температуры максимума свечения в более измельченных образцах, совпадающее с понижением температуры экзоэффектов на кривых ДТА изученных объектов, может быть приписано более интенсивному окислению, что приводит к выводу о специфической природе термовысвечивания янтаря и янтареподобных ископаемых смол, которое может быть отнесено за счет хемиллюминесценции при термоокислительной деструкции изучаемых объектов.

В пользу такого предположения свидетельствует:

- а) известное положение о том, что возбуждение свечения происходит при экзотермических процессах (Аллабутаев и др., 1965);
- б) совпадение температур пиков высвечивания и экзотермических эффектов, предшествующих плавлению, на кривых янтареподобных ископаемых смол (Савкевич, 1970);
- в) интенсивность свечения окисленной зоны одного и того же образца значительно ниже, чем у неокисленной (рис. 1);
- г) окисленные янтареподобные ископаемые смолы с содержанием кислорода около 20% (по разности) не дают эффекта термовысвечивания. Наконец необходимо отметить разительное совпадение соотношения интенсивности пиков на "кривых свечения" (рис. 2) с конфигурацией полосы поглощения в области частот 1700-1740 см<sup>-1</sup> на ИК-спектрах сукцинита, геданита и гедано-сукцинита

<sup>1</sup> Режим работы ФЭУ: напряжение питания 1200 в, усиление  $2,0 \times 10^7$ .



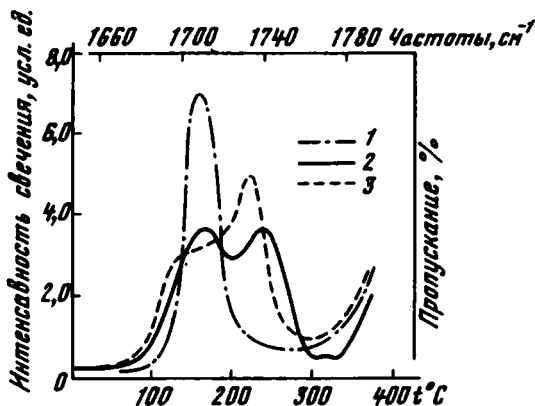
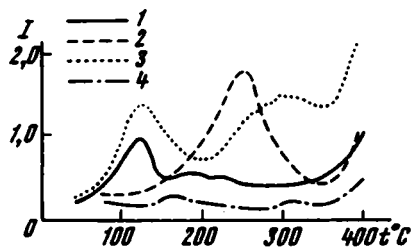


Рис. 1. Сравнение "кривых свечения" ископаемых смол различной степени окисленности

1 - окисленная корка; 2 - неизменное ядро того же образца; 3 - румэнит неокисленный; 4 - румэнит сильно окисленный (содержание кислорода около 18%)

Рис. 2. Сравнение "кривых свечения"

1 - геданита (обр. К-26); 2 - гедано-сукцинита (обр. К-24); 3 - сукцинита (обр. К-25)

(Савкевич, Шахс, 1964), причем низкотемпературные пики коррелируют с низкочастотными максимумами. Поскольку за полосы в области  $1700-1740 \text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрах ответственно поглощение связей типа  $C-O$  и  $C-O-C$ , изменение содержания связей этого типа в макромолекуле перечисленных ископаемых смол, по-видимому, и находит свое отражение в изменении соотношения пиков на соответствующих "кривых свечения".

Полученные нами "кривые свечения" различных видов ископаемых смол, отличающихся также по возрасту и термической истории, позволили оценить возможность использования указанных кривых для целей диагностики ископаемых смол.

Большая выборка образцов из переходного ряда геданит - сукцинит (Савкевич, 1966) показала, что по "кривым свечения" легко различаются крайние члены этого ряда. Так, для геданита характерна кривая с резким максимумом в области  $165 \pm 10^\circ \text{C}$ , в то время как для сукцинита характерны кривые с пиком в области  $255 \pm 10^\circ \text{C}$ , иногда осложненные слабым плечом в области  $310-360^\circ \text{C}$ . У костяной разности сукцинита основной пик иногда смещается в область  $220-235^\circ \text{C}$ . Для промежуточных членов этого ряда конфигурация кривых свечения при наличии пика  $255 \pm 10^\circ \text{C}$  осложняется дополнительным максимумом или плечом в области  $165 \pm 10^\circ$  (см. рис.2).

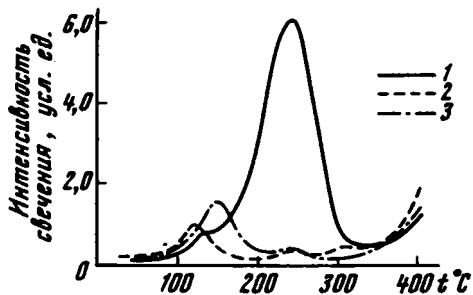


Рис. 3. Сравнение "кривых свечения" различных видов ископаемых смол Арктики

Образцы: 1 - ЖБ-201, 2 - Ж-252, 3 - Ж-303

Изучение выборки образцов из меловых отложений Арктики также позволило с достаточной четкостью различать встречающиеся там виды ископаемых смол, для которых характерны единичные пики в области  $130 \pm 5$ ,  $165 \pm 5$  и  $240 \pm 5$  °С (рис. 3). Показательно, что ископаемые смолы Арктики, обладающие "кривыми свечения", аналогичными таковым у геданита, характеризуются также ИК-спектрами, весьма близкими к спектрам геданита.

Немногочисленные "кривые свечения" румэнита, шрауфита и других янтаре-подобных ископаемых смол, имеющих в нашем распоряжении, также обнаруживают специфические особенности, однако, чтобы судить с уверенностью об их диагностической ценности, необходимо привлечение дополнительного материала.

#### Литература

- Аллабутаев К.А., Васильев Р.Ф., Вичутинский А.А., Русина И.Ф. Механизм хемиллюминесценции окислительных реакций. — Труды МОИП, 1965, т. ХХI.  
Даниельс Ф., Бойц Ч., Саундерс Д. Термоллюминесценция как средство научного исследования. — Успехи физич. наук, 1953, т. 51, № 2.  
Савкевич С.С. Об условиях образования балтийского янтара (сукцинита) и о некотором влиянии особенностей фоссилизации на свойства ископаемых смол. — Литол. и полезн. ископ., 1966, № 6.  
Савкевич С.С. Янтарь. Л., "Недра", 1970.  
Савкевич С.С. Шахс И.А. Инфракрасные спектры поглощения янтара. — Ж. прикладной химии, 1964, т. 37, № 5.

Е. В. ТКАЧЕНКО, Ц. М. РАЙТБУРД, В. М. ЖУКОВСКИЙ

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДИФфуЗИОННОГО ПЕРЕНОСА ПРИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОКИСЛОВ

Диффузию в твердых телах традиционно относят к наиболее медленно протекающим явлениям массопереноса (Захарьевский, 1963; Уэрт, Томсон, 1969). Поэтому не удивительно, что один из коренных принципов старой химии "Sopra non agunt nisi lignida"<sup>1</sup> еще два десятилетия назад находил себе многочисленных сторонников, а любые макроизменения в смесях твердых веществ, обусловленные химическими взаимодействиями, сопряженными с диффузионным массопереносом в твердых телах, считались маловероятными (Будников, Бережной, 1949; Хауффе, 1962; Будников, Гинстлинг, 1965).

Сказанное относится и к природным материалам. В частности, Ф.Г. Смит (1968), опираясь на данные Дж. Верхугена (Verhoogen, 1952) по определению скорости диффузии  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  вдоль различных кристаллографических направлений монокристалла кварца при 300 и 500 °С, пришел к выводу, что только щелочные металлы и, возможно, меньшие по размерам щелочноземельные катионы могут медленно диффундировать через относительно "открытые" решетки каркасных силикатов, таких как кварц и плагиоклаз, вдоль плоскостей спайности слоистых силикатов, таких как слюда, и вдоль линейных элементов цепочечных силикатов, например, пироксенов и амфиболов. По его мнению, сквозь плотно упакованные структуры диффузия практически не идет, а гипотезы, предполагающие метасоматоз пород посредством диффузии через кристаллические силикаты, следует считать малосостоятельными (Смит, 1968).

<sup>1</sup> "Тело не деятельно, если оно не жидкое" (лат.)

Имеющийся в справочной литературе материал о параметрах диффузионных процессов, на основе которых делаются подобные выводы, как правило, получен на монокристаллических объектах (Хауффе, 1962; Кубашевский, Гопкинс, 1965; Болтакс, 1972; Мурин, Лурье, 1967; Маннинг, 1971). Если не считать вакансий и примесных атомов, эти объекты обладали идеальной структурой. Накопленный в последние годы экспериментальный материал в области физики, химии, минералогии и петрографии (Уэрт, Томсон, 1969; Будников, Бережной, 1949; Будников, Гинстлинг, 1965; Хауффе, 1962; Смит, 1968; Барт, 1956) позволяет в ряде случаев по новому оценить роль диффузионного массопереноса в твердых телах, если приняты во внимание дисперсность образцов, их природа (плотность упаковки, характер химической связи) и степень несовершенства кристаллической структуры, природа и состояние диффундирующего элемента, термодинамические параметры (Т, Р) процесса и т.д. На геологических объектах это иллюстрируется, в частности, явлениями образования и последующей гомогенизации зональных плагиоклазов при их кристаллизации из силикатных расплавов (Барт, 1956; Schairer, 1957).

Особое внимание при рассмотрении явлений диффузионного массопереноса следует обращать на степень несовершенства кристаллической структуры. В общем случае изучение одной лишь объемной диффузии недостаточно для описания процесса массообмена и, соответственно, механизма химических взаимодействий с участием твердых тел, находящихся в поликристаллическом состоянии.

Реальные твердые тела содержат разнообразные структурные несовершенства различного масштаба. В дополнение к точечным дефектам решетки (отдельные вакансии, группировки вакансий атомно-микроскопических размеров, отдельные атомы, дислоцированные в междоузлиях, или их группировки, отдельные замещения и группировки замещающих атомов), среди возможных зон искажений правильной кристаллической структуры можно различать дислокации решетки, межблочные сочленения в макро- и микромозаике, образуемые параллельными рядами дислокаций (дислокационные стенки или малоугловые границы), междвойниковые сочленения, межкристаллитные сочленения в поликристаллах (включая сочленения различно ориентированных кристаллитов одной и той же фазы и сочленения кристаллитов данной фазы с кристаллитами другой фазы), слои, прилегающие к границе кристалла с внешней газовой или жидкой фазой и т.д. (Уэрт, Томсон, 1969; Хауффе, 1962).

Установлено, что средняя частота перескока атома в этих искаженных участках гораздо выше, чем в объеме решетки, а скорость диффузии в них соответственно больше (Маннинг, 1971; Шьюмон, 1966; Кинжери, 1967). Скорость диффузии является функцией степени неупорядоченности диффузионной среды. Поэтому, как и в случае некристаллических твердых тел или жидкой фазы, диффузионная подвижность вдоль протяженных дефектов, на которых упорядоченность решетки нарушается, будет выше, чем в основной матрице кристалла. Таким образом, реальный кристалл пронизан путями повышенной подвижности. Энергетические барьеры на этих путях и, следовательно, энергия активации диффузии меньше, чем в объеме кристалла. Однако доля площади сечения этих путей от сечения всего кристалла обычно невелика. Поэтому межкристаллитная диффузия в практических случаях играет заметную роль только при  $D_{\text{межкр.}}/D_{\text{об.}} > 10^4 - 10^5$  (Кинжери, 1967), что вовсе не является редким в реальных процессах.

Можно отметить, что роль межкристаллитной диффузии при формировании величины эффективного коэффициента диффузии особенно возрастает с понижением температуры, с увеличением степени дисперсности образцов и разупорядочения их кристаллических решеток. А такая ситуация реализуется прежде всего в процессах реакционной диффузии, проходящей с еще более высокими скоростями, поскольку перемещение компонентов решетки через зону только что образовавшегося на границе сочленения фаз неравновесного химического соединения особенно облегчено. Другими словами, образующийся в реальных

твердофазных взаимодействиях продукт редко является термодинамически равновесным. Он обладает не только разветвленной системой границ зерен, но и микроаварии, сдвигов, трещин. По К. Хауффе (1962), в силу этих обстоятельств, часто диффузионные процессы в основной матрице кристаллической решетки можно исключить. В определенных условиях энергетически возможным и даже определяющим является перенос целых молекул по структурным дефектам второго рода, приближающимся по своей природе уже к макродефектам (механизмы переноса макровключений в твердых телах подробно рассмотрены в работе Я.Е. Гегузина и М.А. Кривоглаза, 1971).

Таким образом, скорость реальных процессов, осуществляющихся за счет диффузионного взаимодействия в твердой фазе, является прежде всего функцией степени неупорядоченности диффузионной среды и условий эксперимента (температуры, природы, и давления газовой фазы, дисперсности образца и т.д.). Соответственно и сама возможность образования вещества за счет взаимодействия в твердой фазе будет определяться некими "эффективными" значениями коэффициентов диффузии, относящимися к конкретным реальным условиям процесса и существенно отличающимися в большую сторону от коэффициентов самодиффузии компонентов, полученных на монокристаллах.

Высказанные соображения иллюстрируются в настоящей работе примерами рассматривания диффузионного массопереноса в повелите (монокристалл, поликристалл), но они характерны и для окислов, молибдатов, вольфраматов и многих негидратированных солей различных металлов.

В практическом отношении чаще всего наибольшую ценность имеет информация о качественных и количественных закономерностях диффузионных явлений и взаимодействий (природа массопереноса, эффективные коэффициенты диффузии, энергии активации само- и гетеродиффузии, константы скорости реакций, их энергии активации на различных стадиях и т.д.). Надежное выявление этих закономерностей в количественной форме требует использования комплекса принципиально различных методов.

Определение эффективных коэффициентов диффузии и энергий активации проводилось с использованием таких методов:

- 1) термогравиметрический с анализом кривых "степень образования вещества - время" по уравнению Дювальда-Вагнера-Сёрина-Эликсона (Жуковский и др., 1971; Жуковский, Петров, 1972);
- 2) электрофизические: определение электропроводности, коэффициентов термо-э.д.с., чисел переноса (с использованием уравнения Нернста-Эйнштейна (Жуковский, Петров, 1972);
- 3) диффузионные таблеточные отжиги, выполненные по методам граничных поверхностей и моделирования реакционных зон (Жуковский, Петров, 1972) с использованием уравнения Фика для стационарной диффузии через плоский слой;
- 4) абсорбционный с использованием  $\beta$ -радиоактивных изотопов  $^{45}\text{Ca}$  и  $^{185}\text{W}$  (Мурий, Лурье, 1967); применение изотопа  $^{185}\text{W}$  объясняется отсутствием удобного для работы изотопа молибдена и близостью свойств обоих элементов).

Коэффициенты самодиффузии ионов в монокристалле определяли методом радиоактивных индикаторов и с использованием электрофизических данных. Природа разупорядочения молибдата кальция (преимущественный тип дефектов и их эффективные заряды) была определена из рассмотрения зависимости электропроводности и коэффициента термо-э.д.с.  $\text{CaMoO}_4$  от парциального давления кислорода в окружающей газовой атмосфере при фиксированной температуре (Жуковский, Петров, 1972).

Экспериментальные данные, связывающие параметры диффузии с состоянием образца (монокристалл, поликристалл), его предысторией (заранее спеченный поликристалл и продукт, непосредственно возникающий в процессе реакционной диффузии), условиями синтеза (температура, состав, давление газовой фазы, состояние исходных компонентов: брикет, порошок) и т.д. приведены в табл.1-4 и на рис. 1 - 4.

Таблица 1

Температурная зависимость коэффициента диффузии ионов  $D_i = D_i^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  в спеченной поликристаллической прессовке  $\text{CaMoO}_4$

Ион	Температурный интервал, °C	$D_i^{\circ}$ , см <sup>2</sup> /сек	E, ккал/г-ат
<sup>45</sup> Ca	700-850	$8,51 \cdot 10^{-11}$	13,5
<sup>185</sup> W	700-850	$9,06 \cdot 10^{-11}$	$53,0 \pm 10,0$

Таблица 2

Коэффициенты диффузии металлических компонентов в поли- и монокристаллических объектах  $\text{CaMoO}_4$  при 800°C

Объект	$\text{CaMoO}_4$ , монокристалл	$\text{CaMoO}_4$ , поликристалл	$\text{CaWO}_4$ , монокристалл
Ион:			
<sup>45</sup> Ca	$7,63 \cdot 10^{-15}$	$1,55 \cdot 10^{-13}$	$7,00 \cdot 10^{-15}$
<sup>185</sup> W	$1,04 \cdot 10^{-13}$	$1,39 \cdot 10^{-11}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$

Таблица 3

Температурные зависимости коэффициентов реакционной диффузии  $D_{\text{хим}} = D_{\text{хим}}^{\circ} \exp(-E/RT)$  в  $\text{CaMoO}_4$

Процесс образования $\text{CaMoO}_4$	Температурный интервал, °C	$D_{\text{хим}}^{\circ}$ , см <sup>2</sup> /сек	E, ккал/г-ат
Взаимодействие в порошкообразной смеси $\text{MoO}_3$ и $\text{CaCO}_3$	550-625	$1,78 \cdot 10^{+5}$	$57 \pm 3$
Взаимодействие таблеток $\text{MoO}_3$ и $\text{CaCO}_3$	550-640	$1,03 \cdot 10^{+10}$	$74 \pm 5$

Таблица 4

Температурные зависимости коэффициентов диффузии Mo в заранее синтезированном  $\text{CaMoO}_4$ , вычисленные из данных электрических измерений  $D_i = D_i^{\circ} \cdot \exp(-E/RT)$

Состояние $\text{CaMoO}_4$	Температурный интервал, °C	$D_i^{\circ}$ , см <sup>2</sup> /сек	E, ккал/г-ат
Поликристалл	550-650	$1,67 \cdot 10^{+5}$	$67 \pm 10$
Монокристалл	550-650	$4,17 \cdot 10^{-2}$	$46 \pm 10$

Анализ полученных результатов позволяет отметить следующие основные закономерности:

1. Коэффициенты диффузии металлических компонентов в монокристалле  $\text{CaMoO}_4$  имеют весьма низкие значения, характерные для большинства оксидных фаз, находящихся в монокристаллическом состоянии.

2. Для повеллита существует критическая температура ( $590^\circ\text{C}$ ), выше которой преимущественной подвижностью обладают элементы молибденовой подрешетки по сравнению с подрешеткой кальция (рис. 1). Преимущественный массоперенос за счет молибдена особенно нагляден в экспериментальных данных по синтезу  $\text{CaMoO}_4$  при диффузионных отжигах таблеток  $\text{MoO}_3$  и  $\text{CaO}(\text{CaCO}_3)$ , выполненных по методу граничных поверхностей и моделирования реакционных зон.

3. Во всех случаях переход в ряду монокристалл-заранее синтезированный и спеченный поликристалл - продукт взаимодействия, непосредственно возникающий в процессе реакционной диффузии - наблюдается скачкообразное увеличение эффективных коэффициентов диффузии на несколько порядков. Например, для  $D_{\text{Mo}}$  в  $\text{CaMoO}_4$  это увеличение составляло 4-5 порядков, достигая для случая синтеза  $\text{CaMoO}_4$  из  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MoO}_3$   $10^{-8}$   $\text{см}^2/\text{сек}$  уже при  $650^\circ$  (рис. 2). Если использовать это значение и допустить, что во времени процессы рекристаллизации и "залечивания" дефектов  $\text{CaMoO}_4$  незначительны, то оказывается, что слой повеллита толщиной в один метр может образоваться при указанной температуре в результате твердофазной реакции за  $1,6 \cdot 10^4$  лет, что соизмеримо с принятым временем процессов минералообразования по другим механизмам.

4. Молибдатные системы, с точки зрения возможности ускоренных механизмов диффузии, не являются исключительным явлением. Так, ускоренный диффузионный массоперенос ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SiO}_4^{4-}$  в форстерите в процессе реакционной диффузии отмечен в работах В.А. Брона с сотрудниками (Брон, Узберг, 1971; Брон и др., 1971), показавших, что при значительных температурах ( $1500^\circ\text{C}$ ), когда несомненно интенсивное развитие процессов рекристаллизации, коэффициенты реакционной диффузии были на 3 порядка выше, чем определенные изотопными методами. В.Р. Рао и Дж.Б. Катлер (Rao, Cutler, 1972) показали, что эффективные коэффициенты диффузии компонентов решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достигают  $10^{-6}$   $\text{см}^2/\text{сек}$ , в то время как коэффициенты самодиффузии ионов в монокристалле на 6-8 порядков ниже (рис. 3).

5. Приведенные выше результаты лишь иллюстрируют возможность ускоренных механизмов диффузии в оксидных фазах. Однако и они достаточны для демонстрации возможности диффузионного массопереноса в твердой фазе, в определенных условиях соизмеримого по своим скоростям с диффузией в расплавах.

6. Кинетика твердофазного синтеза сложных оксидов, в том числе синтеза, моделирующего процессы минералообразования, является функцией природы и степени разупорядочения продукта реакции. Так, для  $\text{CaMoO}_4$  - полупроводника р-типа - наблюдается увеличение температурной зависимости коэффициента диф-

фузии молибдена с увеличением давления кислорода в газовой фазе:  $D_1 = K_1 \cdot P_{\text{O}_2}^{m + \frac{1}{m}}$ ,

где  $m \approx 6$  (рис. 4). Обратная зависимость наблюдается для полупроводника n-типа:  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$   $D = K_2 P_{\text{O}_2}^{-1/m}$ , где  $m = 5,3$ .

7. Степень разупорядочения и подвижность элементов кристаллической решетки в значительной степени зависят от присутствия иновалентных примесей. Примеси, в том числе и органического происхождения, способны инициировать окислительно-восстановительные процессы, увеличивать степень дефектности кристаллической решетки, резко повышать скорость реакционной диффузии, и,

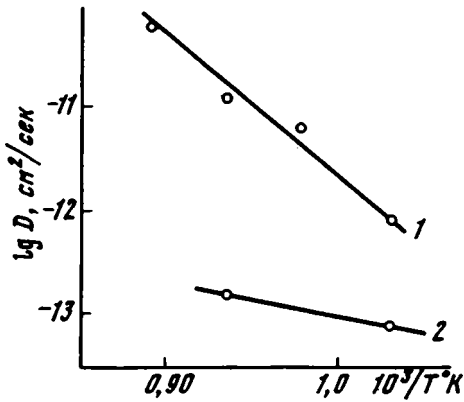


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента диффузии в поликристаллическом образце повеллита

1 -  $W^{185}$ ; 2 -  $^{45}Ca$

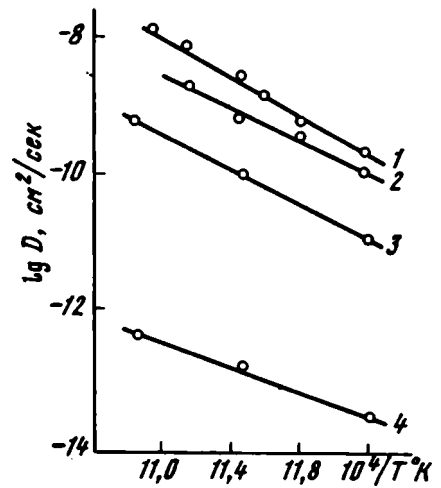


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента диффузии молибдена, рассчитанные различными методами, в различных образцах повеллита

1 - метод меченых границ, поликристалл  $CaMoO_4$  при синтезе его из  $MoO_3$  и  $CaCO_3$ ; 2 - то же, по данным термогравиметрических измерений (метод Дювальда - Вагнера - Серина - Элликсона); 3 - электрофизические методы, поликристалл  $CaMoO_4$ , заранее синтезированный из  $MoO_3$  и  $CaCO_3$ ; 4 - монокристалл (измерения см. 3)

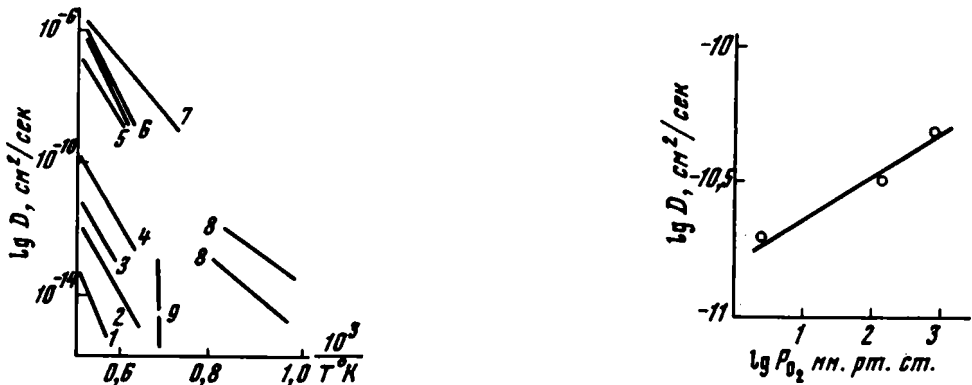


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии компонентов  $Al_2O_3$  как функция состояния образца

1 - диффузия кислорода в монокристалле  $Al_2O_3$ ; 2 - то же, в поликристалле  $Al_2O_3$ ; 3 - диффузия алюминия в поликристалле  $Al_2O_3$ ; 4 - бикристалл, в пересчете на объемную диффузию; 5, 6 - термический рост, интерпретированный как межкристаллитная диффузия; 7 - то же, с примесями; 8 - порошковые прессовки, поверхностная диффузия; 9 - коэффициенты диффузии, вычисленные по данным роста шеек

Рис. 4. Зависимость эффективного коэффициента диффузии молибдена в повеллите при его синтезе из  $MoO_3$  и  $CaO$  при  $700^\circ C$  от парциального давления кислорода в газовой фазе. Исходные образцы для синтеза  $CaMoO_4$  спечены:  $MoO_3$  при  $700^\circ C$ ,  $CaO$  при  $1200^\circ C$

таким образом, еще более интенсифицировать процессы, протекающие особенно с участием мелкодисперсных поликристаллических веществ.

8. Ускоренные механизмы диффузии в твердых фазах типичны не только для простых и сложных оксидных материалов природного или синтетического происхождения. Достаточно сослаться на подвижность серебра в кристаллах металлического серебра. Так, по данным К. Мейера (1972), в зависимости от условий диффузии (монокристалл-объемная диффузия, поликристалл-поверхностная диффузия) коэффициент диффузии серебра изменяется на семь порядков: от  $10^{-11}$  до  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/сек.

Все вышесказанное позволяет считать, что в каждом конкретном случае необходимо тщательное изучение характера разупорядочения твердых фаз, механизма и природы диффузионных явлений. Игнорирование ускоренных механизмов диффузионного массопереноса в реальных твердых телах может приводить к искаженным оценкам роли диффузионных явлений в природных процессах минералообразования с участием твердых тел.

#### Литература

- Барт Т. Теоретическая петрология. М., ИЛ, 1956.
- Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., "Наука", 1972, стр. 44, 247.
- Брон В.А., Узберг А.И. О кинетике контактного взаимодействия между форстеритом и хромшпинелидом. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 7, 1971.
- Брон В.А., Узберг А.И., Шетникова И.Л., Долгих Г.В., Каржавина Т.Л. О контактном взаимодействии хромшпинелида и форстерита. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 7, 1971.
- Будников П.П., Бережной А.С. Реакции в твердых фазах. М., Промстройиздат, 1949, стр. 5.
- Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1965.
- Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. М., "Металлургия", 1971.
- Жуковский В.М., Петров А.Н. Механизм диффузии при твердофазном синтезе молибдата кальция. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 8, № 3, 1972.
- Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Петров А.Н. Кинетика образования молибдата кальция в реакциях твердофазного синтеза. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 6, № 9, 1970.
- Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Петров А.Н. О кинетике и механизме образования молибдата стронция в реакциях твердофазного синтеза. - Журн. прикл. химии, т. 44, № 2, 1971.
- Захарьевский М.С. Кинетика и катализ. Изд-во ЛГУ, 1963.
- Кинжери У.Д. Введение в керамику. М., Стройиздат, 1967.
- Кубашевский О., Голкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М., "Металлургия", 1965, стр. 57.
- Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М., "Мир", 1971.
- Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М., изд-во "Металлургия", 1972, стр. 245.
- Мурин А.Н., Лурье Б.Г. Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах. Изд-во ЛГУ, 1967.
- Смит Ф.Г. Физическая геохимия. М., "Недра", 1968.
- Уэрч Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М., "Мир", 1969.
- Хауффе Е. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. I. - М., ИЛ, 1962.
- Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М., "Металлургия", 1966.
- Rao W.R., Cutler J.B. Initial sintering and surface diffusion in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. - J. Amer. Ceram. Soc., 1972, v.55, N 170.
- Schäfer J.F. Melting relations of the common rockforming oxide. - J. Amer. Ceram. Soc., 1957, v. 40, N 215.
- Verhoogen J. Ionic diffusion and electrical conductivity in quartz. - Amer. Mineralogist, 1952, v. 37, N 637.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СИНТЕЗУ КАРБОНАТОВ ИЗ УГЛЕКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ К РАЗРАБОТКЕ ТЕОРИИ ДОЛОМИТООБРАЗОВАНИЯ

Осаждение карбонатов из углекисло-хлоридных растворов моделирует формирование этих минералов в морских бассейнах различной солености. Анализ литературы, освещающей эксперименты с растворами этого типа, показывает, что факторами, определяющими этот процесс, являются: 1) карбонатная щелочность; 2) величина pH; 3) отношение между катионами, главным образом кальцием и магнием; 4) присутствие в растворе сульфат-иона, органических веществ и других соединений.

Карбонатная щелочность определяется суммарным содержанием  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  (Алекин, 1970). Обычно она близка к общей щелочности, так как содержание остальных составляющих ( $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) невелико. Отношение  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  устанавливается в растворе в зависимости от pH (таблица). Эксперименты с хлоридными растворами кальция, магния и натрия, имеющими pH = 5–6, показали, что в этих условиях при обработке их раствором карбоната калия происходит осаждение только арагонита и кальцита. В случае повышения pH до 8–9 путем добавления в раствор аммиачной воды при прочих равных условиях вместе с кальцитом, нередко магнезиальным, наблюдается осаждение протодолomite (Белобородова и др., 1972). Эти опыты позволяют говорить о том, что образование богатых магнием кальцитов и протодолomite возможно только при заметном накоплении в растворе иона  $\text{CO}_3^{2-}$ .

В свете этих данных следует уточнить роль высокого парциального давления  $\text{CO}_2$  при доломитообразовании (Страхов, 1963; и др.). Действительно, повышенные количества углекислого газа в атмосфере и, следовательно, в морской воде будут увеличивать содержание производных форм угольной кислоты в растворе. Благодаря сдвигу pH в сторону кислых значений в растворе должно повышаться количество  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Таким образом, благоприятное влияние повышения  $p\text{CO}_2$ , вероятно, может иметь место только в том случае, если в растворе содержатся компоненты, обеспечивающие высокие значения pH.

Роль отдельных катионов и их отношений рассмотрели В. Медлин (Medlin, 1959), Х. Будзински (Budzinski, 1961), Е. Конрад (Conrad, 1968) и другие. В Медлин проводил эксперименты с хлоридами кальция и магния при высоких температурах и давлениях. Он показал, что в этих условиях отношение Mg/Ca играет первостепенную роль. Х. Будзински получил доломит из концентрированных растворов хлоридов путем добавления карбоната натрия средней концентрации, причем отношение ионов кальция и магния в растворе было равно 1:5.

Е. Конрад изучал осаждения карбонатов кальция из разбавленных растворов хлоридов, обрабатывая их  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Из его опытов следует, что повышение содержания магния в кальците зависит от концентрации раствора и отношения кальцита к магнию. Наиболее богатые магнием осадки были получены при отношении Mg/Ca, близком к единице.

Г.В. Белобородова и ее соавторы (1972) проводили опыты с раствором, содержащим хлориды кальция, магния и натрия, причем соотношение между катионами изменялось в разных пределах, но общая сумма солей всегда составляла 35 г/л. Для сохранения величины pH в пределах 8,3–8,5 перед опытом в раствор вводилось небольшое количество аммиачной воды. Исходный раствор хлоридов объемом 200 мл обрабатывался 2–5 мл насыщенного раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при температуре 20–22°C. В результате многочисленных экспериментов были получены три группы карбонатов – низкомагнезиальные кальциты, высокомагнезиальные кальциты и высокомагнезиальные кальциты с той или иной примесью протодолomite. Характерно, что протодолomite был получен только при вполне

Таблица

Соотношение форм пронаводной угольной кислоты в зависимости от pH воды без учета активности (по О.А. Алекину, 1970)

Форма	pH						
	4	5	6	7	8	9	10
$H_2CO_3 + CO_2$	99,7	96,2	71,5	20,0	2,4	0,2	-
$HCO_3^-$	0,3	3,8	28,5	80,0	97,2	95,7	70,4
$CO_3^{2-}$	-	-	-	-	0,4	4,1	29,6

определенных соотношениях катионов ( $Mg/Ca = 1$ ) и преобладании щелочных земель над натрием в растворе.

Значение различных компонентов-примесей при карбонатонакоплении отмечается многими исследователями. Ниже рассматривается только роль органических соединений и сульфат-иона. При экспериментах с использованием органических соединений обычно применялась мочеви́на (Medlin, 1959; Белоборо́дова и др., 1972). Присутствие этого компонента обуславливает более устойчивое осаждение протодолomite.

Роль сульфат-иона в карбонатообразовании изучал Ф. Зигель (Siegel, 1961), который установил, что в присутствии  $SO_4^{2-}$  образуется комплекс  $CaSO_4^0$ ,

что в свою очередь приводит к росту величины  $Mg/Ca$ . Указания на роль сульфат-иона в доломитообразовании были сделаны также Г.В. Валяшко (1952), Дж. Чилингаром и Г. Бисселлом (Chilingar, Bissell, 1963).

Приведенный обзор экспериментальных данных может быть использован в какой-то мере для объяснения условий морского доломитообразования в истории Земли. Как известно, в протерозое были широко распространены доломиты химического и биохимического происхождения (Соколов, 1963; Докембрий Скандинавии, 1967; Докембрий Канады, 1968; Браун и др., 1970). Их формирование можно связать со своеобразием состава атмосферы и гидросферы того времени. Карбонатная щелочность и повышенная pH, вероятно, были обусловлены присутствием больших объемов углекислого газа и аммиака в атмосфере (Виноградов, 1964; Казанский, 1972). Изучение состава газовой-жидких включений в кремнистых породах указывает на возможные высокие содержания в морской воде кальция и магния (Казанский и др., 1969). Таким образом, можно допустить, что осаждение доломита в протерозое было широко распространено благодаря высоким значениям карбонатной щелочности, pH и повышенным содержаниям кальция и магния в морской воде. Этот процесс мог быть характерен не только для прибрежных, мелководных, зон, но и для открытых частей морского бассейна, особенно эпиконтинентального типа.

В конце докембрия и в раннем палеозое в связи с захоронением в сульфатных и органических карбонатных осадках значительного количества кальция баланс катионов в морской воде мог нарушиться в сторону возрастания значений  $Mg/Ca$ . В связи с этим для раннего палеозоя характерно смещение доломитонакопления в участки морских бассейнов с повышенной соленостью. Еще больше этот сдвиг мог проявиться в девоне, когда в атмосфере заметно сократилось количество углекислого газа.

Современное доломитообразование, имеющее место в прибрежных зонах тропического или засушливого жаркого климата (Багамские острова, Персидский залив, побережье Австралии и др.) является реликтом палеозойского типа карбонатонакопления.

- Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат, 1970.
- Белобородова Г.В., Давыдов Ю.В., Казанский Ю.П. и др. О возможности химического осаждения доломита из морских вод рифейской эры. — Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 4.
- Браун Д., Кэмпбелл К., Крук К. Геологическое развитие Австралии и Новой Зеландии. М., "Мир" 1970.
- Валаяшко Г.В. Экспериментальные исследования процессов метаморфизации. Определение основных понятий и набор методики исследования. — Труды Всес. науч.-исслед. ин-та галургии, 1952, вып. XXIII.
- Виноградов А.П. Газовый режим Земли. — В кн. "Химия земной коры", т. II. М., Изд-во АН СССР, 1964.
- Ранкама К. Докембрий Канады, Гренландии, Британских островов и Шпицбергена. М., 1968.
- Ранкама К. Докембрий Скандинавии. М., "Мир", 1967.
- Казанский Ю.П. О связи состава атмосферы с развитием жизни в докембрии и палеозое. — В кн. "Среда и жизнь в геологическом прошлом", вып. I. Новосибирск, "Наука", 1972.
- Казанский Ю.П., Катаева В.Н., Шугурова Н.А. Опыт изучения состава газовой и жидкой фаз как реликтов древних атмосфер и гидросфер. — Геол. и геофиз., 1969, № 11.
- Соколов В.А. Геология и литология карбонатных пород среднего протерозоя Карелии. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1963.
- Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Budzinski H. Zum Problem der wärprigen Bildung von Dolomit. — Fortschr. Mineral., 1961, Bd. 39, N 1.
- Chilingar G., Bissel H. Formation of dolomite in sulfate solution. — J.Sediment. Petrol., 1963, v. 33, N 3.
- Conrad E.M. The precipitation of metastable carbonate minerals of low temperature and pressure. — Southeast. Geol., 1968, v. 9, N 1.
- Medlin W.L. Preparation of synthetic dolomite. — Amer. Mineralogist, 1959, v. 44, N 5-10.
- Siegel F.R. Variations of Sr/Ca rates and Mg contents in recent carbonate sediments of the Northern Florida Kays area. — J. Sediment. Petrol., 1961, v. 31, N 2.

М. Я. КАЦ, М. М. КАЦ, А. А. РАССКАЗОВ,  
Е. Ф. МЕХАЙЛОВА

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ «ВЫЗРЕВАНИЯ» КВАРЦЕВОГО ПЕСКА ПРИ РАЗРУШЕНИИ

Ранее было показано, что в процессе седиментации в природных условиях, а также при механическом или химическом разрушении в лабораторных условиях, кроме изменения размеров зерен, наблюдается изменение распределения зерен кварца по плотности (Кац, Кац, 1969; Кац и др., 1971). Это происходит потому, что зерна кварца разной плотности (с различной концентрацией газово-жидких и твердых включений и других дефектов структуры) имеют неодинаковую прочность, а также потому, что при разрушении кварцевого песка плотность отдельных зерен может изменяться. Из этих экспериментов следует, в частности, что при исследовании осадочных пород наряду с гранулометрией часто можно использовать и данные по плотностным свойствам кварцевого песка. До сих пор это явление наблюдалось на кварцевом песке узкой размерной фракции, содержащем зерна разной плотности. Совершенно очевидно, что изменение распределения зерен кварца по плотности происходит и при разрушении природного кварцевого песка, содержащего разные размерные фракции. Для теоретического анализа и практического использования этого явления важно установить закономерности изменения плотностных свойств и гранулометрии по возможности в наиболее простых актах разрушения кварцевого песка, когда имеет место лишь какой-то один тип разрушения и когда зерна исходного образца лежат в узких интервалах размерности и шкалы плотности. Такого типа процес-

сы практически невозможно наблюдать в природе, но природные процессы разрушения кварцевого песка по существу можно рассматривать как совокупность аналогичных простых актов разрушения.

Настоящая работа посвящена исследованию изменения плотностных свойств и гранулометрии кварцевого песка при простых актах механического и химического разрушения его в лабораторных условиях. Для первых экспериментов в этом плане был выбран многократно перестолженный стекольный кварцевый песок меловых отложений (Харьковская область, дер. Новая Водолага, Новоселовский карьер) на том основании, что в кварцевом песке из менее перемытых пород тем более должны происходить подобные процессы. В этом образце исследовались лишь фракции кварца с плотностью, меньшей чем у оптически чистого кварца.

### Результаты экспериментов

Природный образец кварца кипятился около 10 минут в 10%-ном растворе HCl с тем, чтобы освободить зерна от возможных поверхностных железистых пленок. Затем выделялась фракция 0,2–0,31 мм, и в ней определялась гистограмма распределения зерен по плотности на гравитационной градиентной трубке методом деления (рис. 1).

Таблица 1

Минералогический анализ\* зерен кварцевого песка разной плотности; фракция 0,2–0,31 мм (Харьковская область, дер. Новая Водолага, Новоселовский карьер)

Пределы плотности, г/см <sup>3</sup>	Результаты микроскопического анализа
2,613–2,618	Кварц (Кв) – 100%. Зерна средне и слабо насыщены включениями минералообразующей среды (ВМС), иногда содержат углистые включения (УВ).
2,618–2,623	Кв. – 100% – ~ 80% зерен очень сильно насыщены УВ; ~ 20% – средне и слабо насыщены ВМС, иногда – мелкими включениями биотита (Би) и магнетита (Мт).
2,623–2,628	Кв. – 100%. Из них ~ 80% зерен, сильно насыщенных УВ и ВМС (но заметно меньше, чем в предыдущей фракции); 20% – зерна, слабо насыщенные УВ и ВМС.
2,628–2,633	Кв. – 100%. Зерна средне и сильно насыщены УВ и ВМС. В единичных зернах включения циркона (Цир) и Мт.
2,633–2,638	Кв. – 100%. Насыщенность зерен ВМС, реже – УВ, преимущественно средняя, реже – высокая. В единичных зернах включения Цир, Мт, рутила (Рут).
2,638–2,643	Кв. – 100%. Насыщенность зерен ВМС низкая, 10% зерен с мелкими включениями Би и Цир.
2,643–2,648	Кв. – 100%. Из них ~ 50% зерен слабо насыщены ВМС, ~ 50% их не содержат. ~ 50% зерен с мелкими включениями Цир, Мт, Би и апатита (Ап).
2,648–2,653	Кв. – 100%. Почти все зерна с довольно крупными включениями Цир, Ап и Би. Некоторые (~ 10%) сильно насыщены Цир. Насыщенность ВМС низкая.

\* Минералогический анализ любезно выполнен И.М. Симановичем.

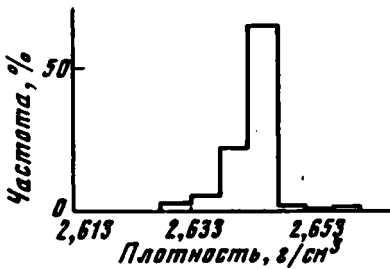


Рис. 1. Гистограмма распределения зерен по плотности во фракции 0,2-0,31 мм исходного природного кварцевого песка (Харьковская область, дер. Новая Водолага, Новоселовский карьер)

Все эксперименты проводились на фракции этого размера, вполне представительной для кварцевых песков; зерна еще достаточно велики, чтобы можно было исследовать плотностные свойства более мелких фракций кварца, получающихся после разрушения; такой размер зерен наиболее удобен для точного определения гистограммы распределения зерен по плотности в исходном образце. Согласно задаче исследования и гистограмме распределения зерен по плотности в исходном образце необходимые плотностные фракции выделялись примерно из 4 кг исходного природного песка. Делить на градиентной трубке такие большие количества весьма затруднительно. Поэтому образец предварительно грубо делился в жидкостях с необходимыми плотностями, заготовленных

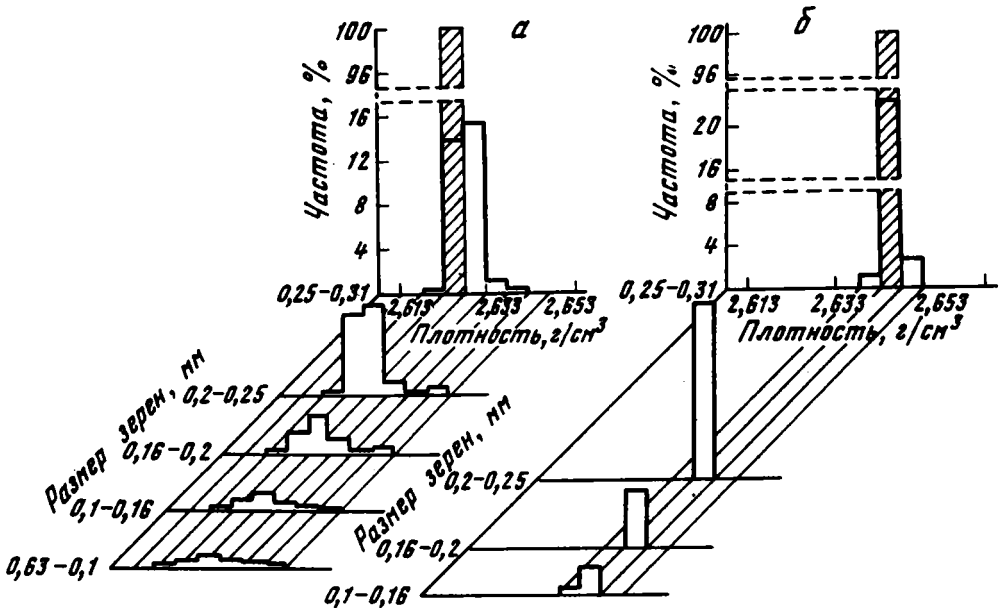


Рис. 2. Гистограммы распределения зерен по плотности до и после механического разрушения двух плотностных фракций исходного природного кварцевого песка с размером зерен 0,25-0,31 мм

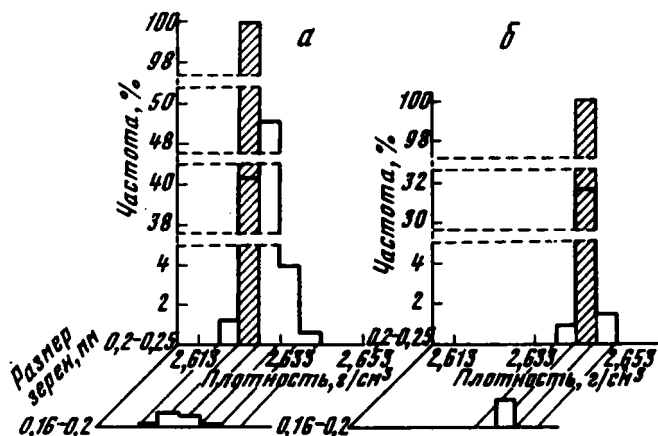
а - для исходной плотностной фракции  $2,623-2,628 \text{ г/см}^3$  (существенно легче оптически чистого кварца); б - для исходной плотностной фракции  $2,643-2,648 \text{ г/см}^3$  (вблизи плотности оптически чистого кварца). Заштрихованные столбики - гистограммы образцов до разрушения; не заштрихованные гистограммы характеризуют распределение зерен по плотности в ряде размерных фракций (в том числе и в исходной), обнаруженных в образце после разрушения (см. табл. 4, а, д)

с помощью реперов плотности. Затем на градиентной трубке точно выделялись лишь необходимые количества определенных плотностных фракций, и для каждой из них определялась контрольная гистограмма (на ~ 500 мг). При необходимости очистка данной плотностной фракции от зерен кварца других плотностей продолжалась до тех пор, пока ее контрольная гистограмма не показывала, что в образце присутствуют зерна только требуемой плотностной фракции. Результаты минералогического анализа зерен кварца каждой плотностной фракции, выделенной из исходного образца, приведены в табл. 1.

Все подобные фракции подвергались механическому и химическому разрушению аналогично тому, как это делалось ранее (Кац и др., 1971). Химическому разрушению подвергались зерна кварца размером 0,2–0,25 мм, а механическому – зерна размером 0,25–0,31 мм. Механическое разрушение осуществлялось путем встряхивания колбочки объемом 100 мл, в которую вводили разрушаемый образец кварцевого песка, 25 мл воды и 45 кубиков нержавеющей стали (каждый объемом ~ 60 мм<sup>3</sup>). При химическом разрушении также применяли встряхивание, но уже полиэтиленовой колбочки объемом 100 мл, в

Рис. 3. Гистограммы распределения зерен по плотности до и после химического разрушения двух плотностных фракций исходного природного кварцевого песка с зерен 0,2 – 0,25 мм

Условные обозначения см. рис. 2 (см. также табл. 5, в, ж)



которую помимо разрушаемого образца песка, вводилось 40 мл 3%-ного раствора плавиковой кислоты (табл. 2,3). Время разрушения каждого образца было ориентировочно определено на основании предварительных опытов с таким расчетом, чтобы степень разрушения была не слишком большой, но достаточной для анализа исследуемого явления, и не слишком различалась у разных исходных плотностных фракций при данном типе разрушения. Результаты опытов приведены в таблицах 4 и 5. Как и следовало ожидать, для получения должного изменения плотностных свойств исходный образец пришлось разрушать механически значительно сильнее, чем химически. При механическом разрушении в получающемся спектре более мелких фракций оказался существенно больший процент зерен, чем при химическом.

Для каждой более мелкой размерной фракции (в том числе и для исходной), полученной из каждой плотностной фракции в результате разрушения, определялась гистограмма распределения зерен по плотности на градиентной трубке методом деления (табл.4,5). Однако это удалось сделать с должной точностью лишь для тех размерных фракций, в которых оказалось материала не менее нескольких десятков миллиграммов. В таблицах для каждого эксперимента указано также время разрушения (*t*) образца и значение  $\Delta\rho$  (в процентах) для той части исходного образца, которая не вошла во фракции, исследованные после его разрушения (более мелкие размерные фракции, растворенный кварц, а также потери).

Для иллюстрации динамики изменения плотностных свойств кварца в результате разрушения приведены рисунки 2, 3 (по данным таблиц 4 и 5).

Таблица 2

Изменение гранулометрического состава при механическом разрушении кварцевого песка

Пределы плотности, г/см <sup>3</sup>	Время разрушения, часы	Вес исходного образца до разрушения, г (размерная фракция 0,25–0,31 мм)	Процент от исходного образца в разных размерных фракциях после разрушения					
			>0,25мм	0,25–0,20мм	0,20–0,16 мм	0,16–0,10 мм	0,10–0,063 мм	0,063–0,01 мм
2,623–2,628	10	1,5098	30,72	17,92	7,85	4,91	2,69	2,20
2,628–2,633	14	1,5086	25,38	14,50	6,12	2,52	3,47	3,85
2,633–2,638	20	1,5080	16,32	10,94	2,82	1,19	1,21	2,62
2,638–2,643	22	1,5085	19,04	12,10	3,99	1,61	1,52	3,49
2,643–2,648	25	1,5205	26,43	15,87	5,22	2,98	1,28	1,04

Таблица 3

Изменение гранулометрического состава при химическом разрушении кварцевого песка

Пределы плотности, г/см <sup>3</sup>	Время разрушения, часы	Вес исходного образца до разрушения, г (размерная фракция 0,2–0,25 мм)	Процент от исходного образца после разрушения в разных размерных фракциях			
			>0,20 мм	0,20–0,16 мм	0,16–0,10 мм	0,10–0,063 мм
2,613–2,618	0,13	0,7096	87,63	4,26	0,07	-
2,618–2,623	0,25	0,7091	93,91	1,02	0,23	0,13
2,623–2,628	0,5	1,5070	95,55	1,62	0,31	0,03
2,628–2,633	1	1,5016	82,18	8,62	0,63	0,15
2,633–2,638	2	1,5027	93,74	1,46	0,17	-
2,638–2,643	3	1,5143	92,14	1,78	-	-
2,643–2,648	5	1,5003	86,03	5,88	-	-

Во всех опытах преимущественное направление процесса состоит в том, что в результате разрушения плотность зерен кварца увеличивается, приближаясь к плотности оптически чистого кварца (см. табл. 4,5; рис. 2,3). Это можно объяснить тем, что любому разрушению, при прочих равных условиях, быстрее всего подвергаются зерна с наибольшей концентрацией включений и других дефектов структуры, т.е. с наименьшей плотностью (в данных экспериментах) по сравнению с плотностью оптически чистых зерен.

Во всех опытах небольшой процент зерен становится на  $< 0,01 \text{ г/см}^3$  легче исходных. По-видимому, имеется некоторая вероятность, что в исходном образце находятся такие зерна, в которых более легкие включения расположены не у поверхности зерна. В этом случае в результате разрушения зерно может стать легче.

При механическом разрушении во всех опытах и при химическом разрушении в некоторых опытах очень небольшой процент зерен становится тяжелее менее чем на  $0,005 \text{ г/см}^3$  по сравнению с оптически чистым кварцем. Это можно объяснить тем, что многие зерна кварца содержат одновременно включения более легкие и более тяжелые, чем кварц (см. табл. 1).

Во всех опытах, где исходный образец содержал зерна с плотностью  $< 2,638 \text{ г/см}^3$  (см. табл. 4,а, б, в и 5,а,б,в,г,д), мы наблюдаем одну и ту же закономерность: процент зерен, в результате разрушения переходящих из исходной плотностной фракции в смежную, более тяжелую, на порядок или более превышает процент зерен, попадающих не в смежную, а в последующие, еще более тяжелые плотностные фракции. Использованный нами метод анализа позволил фиксировать процесс увеличения плотности зерен кварца на интервалах не менее  $0,005 \text{ г/см}^3$  по шкале плотности. При химическом разрушении вероятность того, что процесс пойдет иначе, чем последовательное изменение плотности зерен, мала. При механическом разрушении вероятность существенного изменения плотности зерна в результате какого-либо одного акта разрушения больше, чем при химическом, и зерно может перейти не только в смежную, но и в последующие, более тяжелые плотностные фракции.

Результаты экспериментов (см. табл. 4,5) показывают, что процесс разрушения кварцевого песка характеризуется таблицей коэффициентов, где по вертикали и горизонтали расположены размерные и плотностные фракции. Цифры таблицы для каждого опыта (5 при механическом разрушении и 7 при химическом) непосредственно показывают, какой процент зерен от исходной навески образца оказался в соответствующей размерно-плотностной фракции в результате данного разрушения. Другими словами, эти цифры дают экспериментально измеренную в заданных условиях вероятность изменения гранулометрии и плотностных свойств разрушающегося исходного кварцевого песка, зерна которого характеризуются узким интервалом размеров и плотности. Все опыты подтверждают, что при разрушении одновременно изменяются и гранулометрия, и плотностные свойства кварцевого песка<sup>1</sup>.

Из данных таблиц 4 и 5 следует, что изменения гранулометрического состава и плотностных свойств при одном и том же типе разрушения существенно

<sup>1</sup> Процессам измельчения материалов, в том числе кварцевого песка, посвящено много работ (Зверевич, 1951; Андреев, 1952; Андреев и др., 1959, и др.). Однако ни в одной из них не указывалось, что при разрушении кварцевого песка изменяются не только гранулометрический состав, но и плотностные свойства. Закономерности измельчения изучались, как правило, в шаровых мельницах. Несмотря на то, что результаты разрушения зависят от многих факторов, обусловленных свойствами разрушаемой среды и условиями разрушения, всегда при определенных условиях эксперимента имеет место устойчивая связь между временем разрушения и процентом материала, оставшегося в исходной наиболее крупной размерной фракции.



Таблица 4

Изменение плотностных свойств при механическом разрушении кварцевого песка

Размерные фракции, мм	Плотностные фракции, г/см <sup>3</sup>		
	2,613- 2,618	2,618- 2,623	2,623- 2,628
0,31 - 0,25	-	0,25	13,74
0,25 - 0,20	-	0,34	7,15
0,20 - 0,16	0,07	0,29	1,97
0,16 - 0,10	0,05	0,25	1,01
0,10 - 0,063	-	0,10	0,36
t = 10 часов; Δρ = 35,91			
0,31 - 0,25	-	-	0,21
0,25 - 0,20	-	-	1,15
0,2 - 0,16	-	0,15	0,49
0,16 - 0,10	-	-	0,20
0,10 - 0,063	-	-	0,11
t = 14 часов; Δρ = 46,38			
0,31 - 0,25	-	-	-
0,25 - 0,2	-	-	0,06
0,2 - 0,16	-	-	-
0,16 - 0,1	-	-	0,04
t = 20 часов; Δρ = 68,77			
0,31 - 0,25	-	-	-
0,25 - 0,20	-	-	-
0,20 - 0,16	-	-	-
0,16 - 0,10	-	-	-
0,10 - 0,063	-	-	-
t = 22 часа; Δρ = 61,85			
0,31 - 0,25	-	-	-
0,25 - 0,20	-	-	-
0,20 - 0,16	-	-	-
0,16 - 0,10	-	-	-
t = 25 часов; Δρ = 49,52			

Примечание. Приведен процент от исходной навески образца, оказавшегося в разных размерных и плотностных фракциях после разрушения. Рамкой обведены плотностные фракции исходных образцов.

различны для зерен разной плотности. Чтобы придать результатам экспериментов наглядный и сопоставимый вид, таблицы были пересчитаны к единому для всех опытов, сравнительно малому времени разрушения. В качестве такового выбрано время  $t$ , в течение которого при механическом или химическом раз-

с размером зерен 0,25–0,31 мм

Плотностные фракция, г/см <sup>3</sup>				
2,628– 2,633	2,633– 2,638	2,638– 2,643	2,643– 2,648	2,648– 2,653
15,29	1,10	0,38	-	-
8,08	1,20	0,42	0,72	-
3,25	1,32	0,36	0,53	- а
1,72	1,00	0,45	0,30	0,12
0,71	0,70	0,41	0,36	0,09
<b>12,04</b>	12,05	0,94	0,15	-
7,03	6,06	1,60	0,29	-
2,11	2,21	0,76	0,32	0,10
0,62	0,83	0,55	0,20	0,10 б
0,67	1,14	0,99	0,46	0,10
0,64	<b>12,10</b>	3,21	0,38	-
0,66	6,60	2,96	0,59	-
0,33	1,23	0,90	0,26	0,08 в
0,13	0,35	0,43	0,17	0,08
0,11	0,72	<b>15,10</b>	3,08	-
-	0,38	8,08	3,64	-
-	0,20	2,09	1,43	0,20
0,06	0,22	0,92	0,41	- г
0,11	0,24	0,52	0,56	0,08
-	-	1,14	<b>22,50</b>	2,76
-	-	-	15,9	-
-	-	-	5,2	- д
-	-	0,47	2,40	0,11

рушении исходная фракция оптически наиболее чистых зерен кварца (2,643–2,648 г/см<sup>3</sup>) уменьшается на 1%. Это время из экспериментальных данных (табл. 4, д и табл. 5, ж) можно определить по формуле (Кац, Кац, 1969):

$$r = t \frac{\ln \left( \frac{m_{it}}{m_{io}} \right)}{\ln \left( \frac{m_{ir}}{m_{io}} \right)}$$

Таблица 5

Изменение плотностных свойств при химическом разрушении кварцевого песка

Размерные фракции, мм	Плотностные фракции, г/см <sup>3</sup>			
	2,608- 2,613	2,613- 2,618	2,618- 2,623	2,623- 2,628
0,25 - 0,20	2,93	<u>41,22</u>	37,29	3,47
0,20 - 0,16	0,28	1,29	2,21	0,31
$t = 0,13$ часа; $\Delta\rho = 8,17$				
0,25 - 0,20	0,36	0,03	<u>32,56</u>	53,84
$t = 0,25$ часа; $\Delta\rho = 6,10$				
0,25 - 0,20	-	-	1,03	<u>40,33</u>
0,20 - 0,16	-	-	0,13	0,78
$t = 0,5$ часа; $\Delta\rho = 2,80$				
0,25 - 0,20	-	-	0,07	0,56
0,20 - 0,16	-	-	-	0,10
$t = 1$ час; $\Delta\rho = 9,44$				
0,25 - 0,20	-	-	-	0,13
0,20 - 0,16	-	-	-	-
$t = 2$ часа; $\Delta\rho = 4,81$				
0,25 - 0,20	-	-	-	-
0,20 - 0,16	-	-	-	-
$t = 3$ часа; $\Delta\rho = 6,12$				
0,25 - 0,20	-	-	-	-
0,20 - 0,16	-	-	-	-
$t = 5$ часов; $\Delta\rho = 8,1$				

Примечание. См. табл. 4.

где  $t$  - время разрушения фракции 2,643-2,648 г/см<sup>3</sup>;  $m_{it}/m_{i0}$  - доля кварца, оставшегося в этой фракции после разрушения в течение времени  $t$ ;  $m_{it}/m_{i0} = 0,99$ . При механическом разрушении  $t_M = 0,17$  часа, при химическом разрушении  $t_X = 0,222$  часа. Пересчитаем таблицу коэффициентов каждого опыта (табл. 4,5), экспериментально полученных для соответствующего времени разрушения  $t$ , к выбранному единому времени  $t_M$  или  $t_X$ .

Процент зерен кварца, попадающих в результате разрушения в какую-либо другую размерно-плотностную фракцию, будет зависеть, при прочих равных условиях наших опытов, от времени разрушения. Если бы переход из исходной фракции осуществлялся только в какую-нибудь одну размерно-плотностную фракцию, то уменьшение процента зерен кварца в исходной фракции и соответствующее увеличение его в конечной можно было бы рассчитать по экспоненциальной зависимости от времени разрушения (как это и принято в работе М.Я.Каца и М.М.Каца, 1969). Но поскольку в наших экспериментах в результате разрушения исходной фракции происходит переход зерен в разные размерно-плотностные фракции, то закономерность будет более сложной, чем экспоненциальная, и точно рассчитать это затруднительно. Однако задача облегчается тем, что в каждом опыте процент кварца, перешедшего из исходного образца в разные

с размером зерен 0,20 - 0,25 мм

Плотностные фракции, г/см <sup>3</sup>				
2,628- 2,633	2,633- 2,638	2,638- 2,643	2,643- 2,648	2,648- 2,653
1,55 0,15	0,81 -	0,32 -	- -	- а
4,51	0,86	0,74	-	- б
49,51 0,66	4,05 0,05	0,66 -	- -	- в
<u>38,56</u> 5,23	38,30 3,12	3,95 0,17	0,50 -	- г
1,13 0,09	<u>60,21</u> 0,85	30,79 0,45	1,19 0,07	0,28 д
0,26 -	2,17 0,15	<u>50,53</u> 1,06	37,61 0,51	1,53 0,06 е
- -	- -	2,42 -	<u>79,77</u> 5,88	3,83 ж

размерно-плотностные фракции (за исключением одной), как правило, мал (см. табл. 4.5). В этих условиях можно в первом приближении считать эту зависимость от времени разрушения линейной. На основании этих соображений была принята следующая методика пересчета каждой цифры таблиц 4 и 5 к соответствующему времени  $t_M$  или  $t_X$ .

а) В каждом опыте устанавливалось, в какую размерно-плотностную фракцию перешло в результате разрушения наибольшее количество (в %) зерен кварца из исходного образца. По экспоненциальному закону сделана приближенная оценка, на какое количество зерен (в %) уменьшился исходный образец за время  $t$ , предполагая в первом приближении, что кварц переходил в результате разрушения только в эту фракцию.

б) Небольшой процент зерен исходного образца кварца, перешедших во все другие размерно-плотностные фракции за время  $t$ , рассчитан по линейному закону.

в) Найденные цифры позволяют оценить общее уменьшение (в %) исходного образца за счет разрушения в течение времени  $t$ .

г) Уточненное значение процента зерен исходного образца кварца, перешедшего только в наибольшую вновь образованную размерно-плотностную фракцию, рассчитано по разности между общим уменьшением зерен исходного образца (в %) и тем количеством зерен (в %), которое перешло во все другие вновь образованные фракции.

Таблица 6

Изменение плотностных свойств при механическом разрушении кварцевого песка

Размерные фракции, мм	Плотностные фракции, г/см <sup>3</sup>		
	2,613- 2,618	2,618- 2,623	2,623- 2,628
0,31 - 0,25	-	0,004	<b>98,14</b>
0,25 - 0,20	-	0,006	0,12
0,20 - 0,16	0,001	0,005	0,03
0,16 - 0,10	0,001	0,004	0,02
0,10 - 0,063	-	0,002	0,006
$\Delta\rho = 1,06$			
0,31 - 0,25	-	-	0,002
0,25 - 0,20	-	-	0,01
0,20 - 0,16	-	0,002	0,006
0,16 - 0,10	-	-	0,002
0,10 - 0,063	-	-	0,001
$\Delta\rho = 1,10$			
0,31 - 0,25	-	-	-
0,25 - 0,20	-	-	0,0007
0,20 - 0,16	-	-	-
0,16 - 0,10	-	-	0,003
$\Delta\rho = 1,29$			
0,31 - 0,25	-	-	-
0,25 - 0,20	-	-	-
0,20 - 0,16	-	-	-
0,16 - 0,10	-	-	-
0,10 - 0,063	-	-	-
$\Delta\rho = 0,95$			
0,31 - 0,25	-	-	-
0,25 - 0,20	-	-	-
0,20 - 0,16	-	-	-
0,16 - 0,10	-	-	-
$\Delta\rho = 0,56$			

Примечание. Приведен процент от исходной навески образца, оказавшегося в разных размерно-плотностных фракциях после разрушения в течение времени  $t_M$ . Рамкой обведены исходные образцы.

д) Во всех расчетах величина  $\Delta\rho$  в каждом опыте рассматривалась как самостоятельная размерно-плотностная фракция (см. табл. 4,5).

Результаты расчетов приведены в таблицах 6 и 7.

Отметим также, что принятый приближенный метод пересчета по нашим оценкам может привести к занижению цифр менее, чем на 10%. Эти погрешности сопоставимы с погрешностями экспериментов (см. табл. 4,5). В большинстве случаев можно считать, что погрешности цифр, приведенных в таблицах 6 и 7 и относящихся ко вновь образованным размерно-плотностным фракциям, не превышают  $\pm 20\%$ . Причем, погрешность малых цифр может быть существенно больше, чем больших.

с размером зерен 0,25 - 0,31 мм

Плотностные фракции, г/см <sup>3</sup>				
2,628- 2,633	2,633- 2,638	2,638- 2,643	2,643- 2,648	2,648- 2,653
0,26	0,02	0,006	-	-
0,14	0,02	0,007	0,01	-
0,05	0,02	0,006	0,009	-
0,03	0,02	0,008	0,005	0,002
0,01	0,01	0,007	0,006	0,002
<b>98,43</b>	0,15	0,01	0,002	-
0,08	0,07	0,02	0,003	-
0,03	0,03	0,009	0,004	0,001
0,007	0,1	0,007	0,002	0,001
0,008	0,01	0,01	0,004	0,001
0,005	<b>98,55</b>	0,03	0,003	-
0,006	0,06	0,03	0,005	-
0,003	0,01	0,008	0,002	0,0007
0,001	0,003	0,004	0,001	0,0007
0,0009	0,006	<b>98,87</b>	0,02	-
-	0,003	0,06	0,03	-
-	0,002	0,02	0,01	0,002
0,0005	0,002	0,007	0,003	-
0,0008	0,002	0,004	0,004	0,0006
-	-	0,008	<b>99,25</b>	0,02
-	-	-	0,11	-
-	-	-	0,03	-
-	-	0,003	0,02	0,0007

Из таблиц 6 и 7 видно, что при любом разрушении изменяются и гранулометрия, и плотностные свойства кварцевого песка. Результаты позволяют оценить ряд характерных деталей обоих процессов. Для наглядности остановимся лишь на одном параметре таблиц. Разность между 100% и остатком зерен (в %) в исходной размерно-плотностной фракции после разрушения в течение времени  $t$  обусловлена обоими процессами. Кривые на рис. 4 иллюстрируют, во-первых, что при обоих типах разрушения с увеличением плотности исходного образца этот параметр уменьшается и имеет минимальное значение для исходных фракций с плотностью 2,643-2,648 г/см<sup>3</sup>, близкое к величине плотности оптически чистых зерен. Во-вторых, при переходе, например, от фракции 2,623-2,628 к фракции 2,643-2,648 г/см<sup>3</sup> этот параметр при механическом разрушении уменьшается всего в ~1,9 раза, а при химическом - в ~30 раз. Следовательно, скорость изменения размерно-плотностных свойств

Таблица 7

Изменение плотностных свойств при химическом разрушении кварцевого песка

Размерные фракции, мм	Плотностные фракции, г/см <sup>3</sup>			
	2,608- 2,613	2,613- 2,618	2,618- 2,623	2,623- 2,628
0,25 - 0,20 0,2 - 0,16 $\Delta\rho = 13,6$	4,88	<b>10,82</b>	52,43	5,80
	0,47	2,15	3,69	0,52
0,25 - 0,20 $\Delta\rho = 5,41$	0,32	0,92	<b>38,67</b>	50,12
0,25 - 0,20 0,20 - 0,16 $\Delta\rho = 2,24$	-	-	0,46	<b>68,56</b>
	-	-	0,58	0,35
0,25 - 0,20 0,20 - 0,16 $\Delta\rho = 2,10$	-	-	0,02	0,12
	-	-	-	0,02
0,25 - 0,20 0,20 - 0,16 $\Delta\rho = 0,54$	-	-	-	0,01
	-	-	-	-
0,25 - 0,20 0,20 - 0,16 $\Delta\rho = 0,45$	-	-	-	-
	-	-	-	-
0,25 - 0,20 0,20 - 0,16 $\Delta\rho = 0,38$	-	-	-	-
	-	-	-	-

Примечание. Приведен процент от исходной навески образца, оказавшегося в разных размерно-плотностных фракциях после разрушения в течение времени  $\tau_{\text{х}}$ . Рамкой обведены исходные образцы.

исходного образца кварца при изменении плотности зерен на  $\sim 0,02$  г/см<sup>3</sup> при химическом разрушении примерно в 15 раз больше, чем при механическом.

В заключение отметим, что цифры таблиц 6 и 7 каждого опыта, относящиеся ко вновь образованным размерно-плотностным фракциям, несут основную,

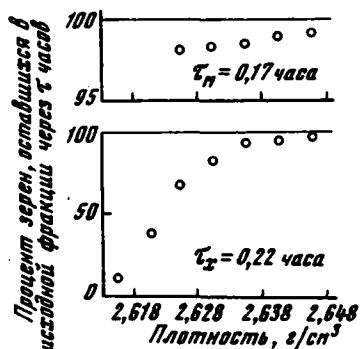


Рис. 4. Зависимость между плотностью и содержанием зерен кварца в исходной размерно-плотностной фракции, остающихся после разрушения в течение времени  $\tau = 0,178$  часа (при механическом разрушении) и  $\tau = 0,22$  часа (при химическом разрушении). См. табл. 6 и 7

с размером зерен 0,20 - 0,25 мм

Плотностные фракции, г/см <sup>3</sup>				
2,628- 2,633	2,633- 2,638	2,638- 2,643	2,643- 2,648	2,648- 2,653
2,58 0,25	1,35 -	0,53 -	- -	- -
4,00	0,77	0,66	-	-
26,92 0,29	1,80 0,02	0,29 -	- -	- -
<b>83,93</b> 1,16	10,93 0,69	0,88 0,04	0,11 -	- -
0,13 0,01	<b>94,92</b> 0,09	4,08 0,05	0,13 0,01	0,03 -
0,02 -	0,16 0,01	<b>95,63</b> 0,08	3,56 0,04	0,11 0,004
- -	- -	0,11 -	<b>99,08</b> 0,26	0,17 -

наиболее ценную информацию из проведенных экспериментов. Можно считать, что относительные значения этих цифр, полученные при лабораторных разрушениях кварцевого песка, в первом приближении правильно отображают процессы, имеющие место при разрушении зерен кварца разных плотностей в природных условиях.

#### Литература

- Андреев С.Е. Законы дробления. - Горн. ж., 1952, № 7.  
 Андреев С.Е., Товаров В.В., Перов В.А. Закономерности измельчения и исчисление характеристик гранулометрического состава. М., Металлургиядат, 1959.  
 Зверевич В.В. Влияние условий измельчения на гранулометрический состав продукта шаровых мельниц. - Горн. ж., 1951, № 6.  
 Кац М.Я., Кац М.М. О динамике изменения статистических характеристик плотности терригенного кварца в процессе седиментации. - Литол. и полезн. ископ., 1969, № 4.  
 Кац М.Я., Кац М.М., Рассказов А.А. Динамика изменения плотностных свойств кварца в процессе минералогического "вызревания" пород. Математическое и экспериментальное моделирование процесса. - В сб. "Эпигенез и его минеральные индикаторы". М., "Наука", 1971.



## ОБЪЯСНЕНИЯ К ТАБЛИЦАМ

К ст. А.Г. Коссовской "Геокристаллохимия в решении проблем литологии"

### Таблица I

а - океанический ферримонтмориллонит из кремнисто-глинистой породы эоцена Атлантического океана. 2-й рейс "Гломар Челленджер", обр. 8-2-3-25-27, х 30 000. В левом углу - базальные отражения (001) от отдельной частицы ферримонтмориллонита;

б - скол ферримонтмориллонитовой глины, меловые отложения Атлантического океана. 2-й рейс "Гломар Челленджер", обр. 9А-3-1, глубина 768 м, "Стереоскан". Деталь фотографии на обложке, х 30 000

### Таблица II

Кристаллит-клиноптилолитовая порода, эоценовые отложения Атлантического океана. 2-й рейс "Гломар Челленджер", обр. 8А-2-1-33-35, глубина 295-296 м, х~10 000, "Стереоскан"

а - призматические кристаллы клиноптилолита; б - таблитчатые кристаллы клиноптилолита с разведенными гранями

К ст. А.В. Сидоренко, Г.С. Грицаенко, О.И. Луновой, М.И. Ильина, Св.А. Сидоренко и др. "Комплексное применение просвечивающей и растровой электронной микроскопии к изучению докембрийских пород"

### Таблица I

а, б - биогенные структуры, выявленные в черных кремнистых сланцах свиты Онфервайт, Южная Африка, "Стереоскан", х 3300;

### Таблица II

Углеродистые частицы (черное), извлеченные на реплики

а - из черного кремнистого сланца свиты Онфервайт, х 12 000, б - из черного кварца свиты кейв, х 12 000

### Таблица III

Спайный скол черного кварца кейвских сланцев

а - сросток шаровидных частиц графита, х 6600; б - биогенные структуры (?), х 5000, "Стереоскан"

### Таблица IV

Микровкрапинки пирита в шунгите

а - изображение во вторичных электронах, х 2500; б - в характеристическом рентгеновском излучении (FeK)

### Таблица V

Обломочный монацит в цементе кварца КМА

а - изображение во вторичных электронах, х 920; б - распределение церия на том же участке скола

## Таблица VI

Новообразованный минерал группы рутила в цементе кварцита КМА

а - изображение во вторичных электронах,  $\times 2500$ ; б - распределение титана на том же участке

К ст. В.А. Ерошева-Шака, А.Л. Дмитрика, С.И. Ципурского "Генетические структурно-морфологические особенности гидротермальных каолинитов Камчатки"

### Таблица I

Сканирующие электронно-микроскопические снимки:

а - агрегаты каолинита и галлуазита в породах, измененных действием гидротермальных растворов,  $\times 6000$ ; б - агрегаты каолинита в пропаренных породах,  $\times 10\ 000$ .

Электронно-микроскопические снимки,  $\times 60\ 000$ :

в, г - каолинит с галлуазитом из туфов, измененных действием гидротермальных растворов

### Таблица II

а - каолинит из пропаренных туфов; б - каолинит из грязевых котлов и вулканчиков; в - каолинит из термальных озер

К ст. О.С. Ломовой "Глубоководные палыгорскитовые глины Восточной Атлантики" (материалы рейсов 2, 14 "Гломар Челленджер")

### Таблица I

Электронно-микроскопические снимки суспензий осадков, скв. 12

а - нанопланктоново-фораминиферовые глины, обр. 43,  $\times 13\ 300$  (1 - ферримонтмориллонит, 2 - смектиты, 3 - каолинит, 4 - кокколит); б - палыгорскитовые глины, обр. 48,  $\times 13\ 300$  (1 - палыгорскит, 2 - смектиты, 3 - каолинит)

### Таблица II

Электронно-микроскопические снимки осадков, скв. 12

а - палыгорскитовые глины, обр. 52,  $\times 13\ 300$ , суспензия (1 - палыгорскит, 2 - смектиты); б - поверхность скола палыгорскитовых глин, обр. 50,  $\times 10\ 000$ , сканирующий микроскоп

К ст. А.Ф. Федотова, Б.Б. Звягина "Новые возможности съемки электронограмм монокристаллов в высоковольтном электронографе"

### Таблица I

а - электронограмма плоскости  $(103)^*$  в обратной решетке, полученная при  $\phi = 0$ . Для нее характерно чередование сильных рядов с  $h = 3n$  (через два на третий); б - электронограмма плоскости  $a^*b^*$  обратной решетки  $(001)^*$ , при  $\phi = 9^\circ$ . В ней представлены все ряды с  $h = \text{const}$  без пробелов

### Таблица II

а - электронограмма плоскости  $(101)$ , полученная при  $\phi = 35^\circ 30'$ . В ней, как и на табл. I, б, представлены все ряды с  $h = \text{const}$  без пробелов, но расстояния между рядами увеличены и сетка рефлексов в большей степени искажена; б - электронограмма, показывающая чередование интенсивных рядов рефлексов через один:  $h = 2n$ ;  $\phi = -5^\circ 50'$ , изображает плоскость  $(102)^*$

К ст. И.П. Хаджи, С.С. Горохова "Электронно-микроскопическое изучение процесса графитизации органических веществ"

### Таблица I

а - выборочная графитизация растительных остатков; образование зародышей кристаллов графита округлой и гексагональной формы; б - активная графитизация растительных

остатков с образованием крупных кристаллов графита;  $P=15$  катм;  $t = 20$  мин;  $T = 1050^{\circ}\text{C}$ ;  $x$  30 000

Таблица II

Активная графитизация растительных остатков с образованием крупных кристаллов графита;  $P \approx 15$  катм;  $t \approx 20$  мин

а -  $T=1050^{\circ}\text{C}$ ,  $x$  45 000; б -  $T=1250^{\circ}\text{C}$ ,  $x$  36 000

Таблица III

Кристаллы графита из докембрийских толщ Уралтау, метаморфизованных в условиях фации зеленых сланцев

а -  $x$  17 000; б -  $x$  40 000

К ст. А.Л. Дмитрика, В.И. Копорулина, Н.Д. Серебrenниковой "Об изучении туфогенных пород под электронным микроскопом методом реплик"

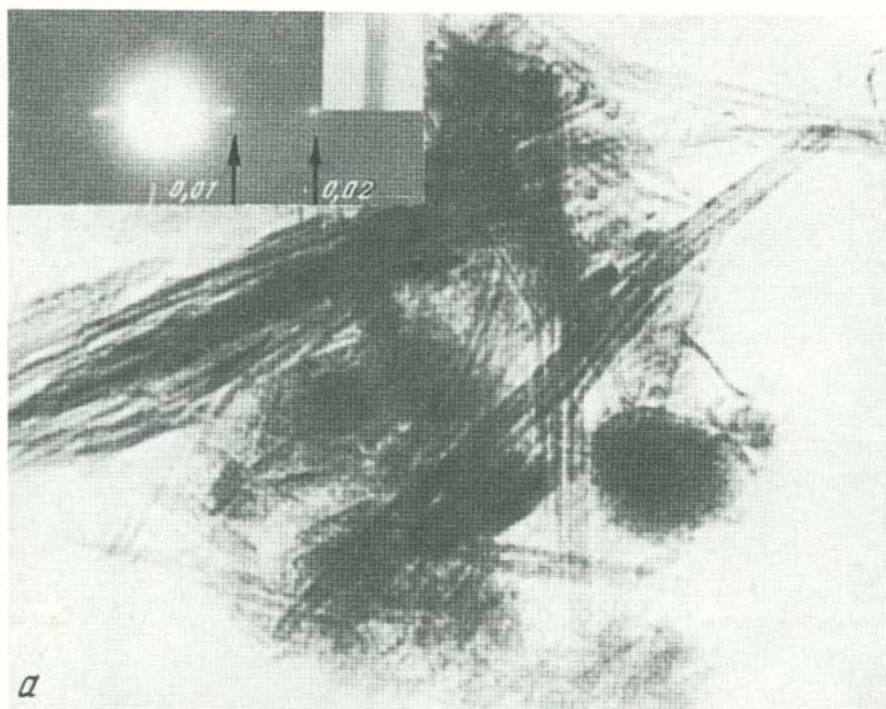
Таблица I

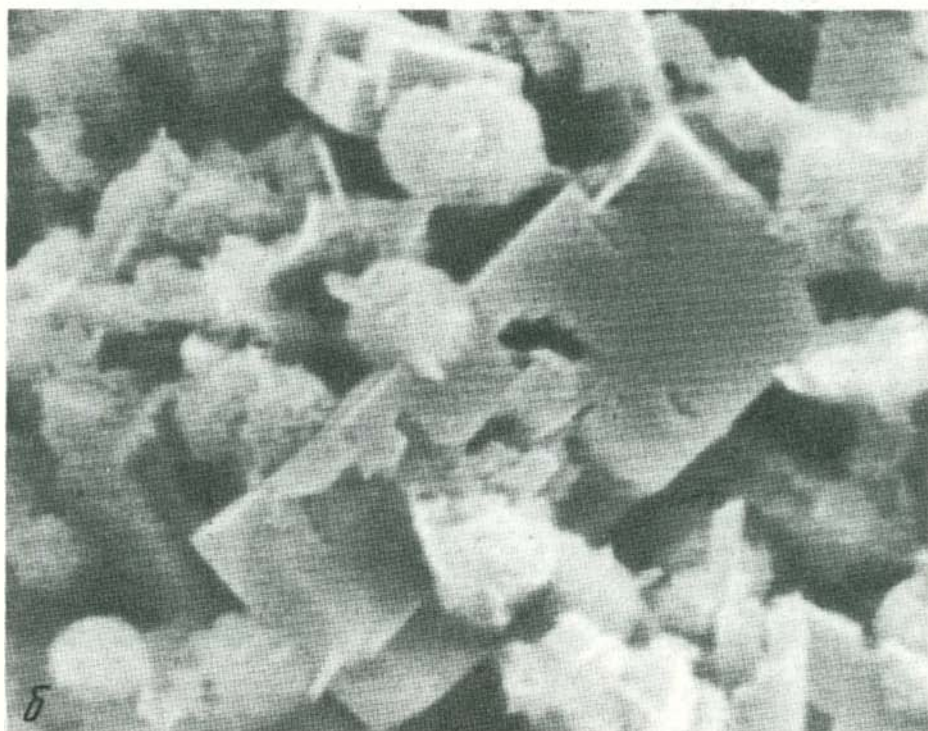
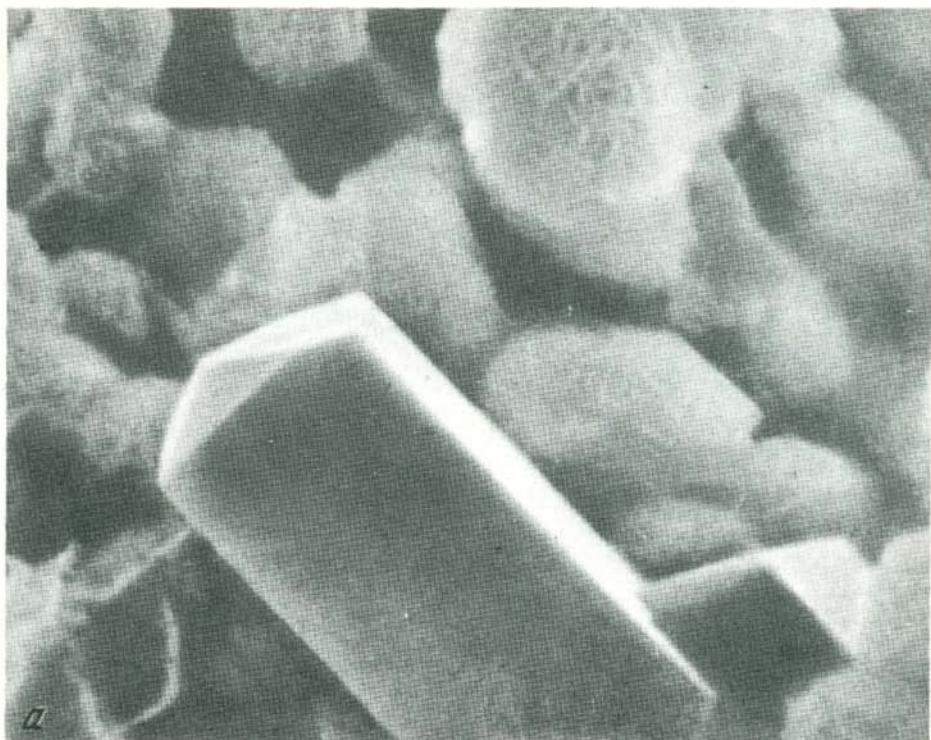
а, б - электронно-микроскопический снимок реплики монтмориллонитизированного туфа,  $x$  13 300; в - плоскость скола цеолитизированного туфа, ориентированная вдоль удлинения кристаллов,  $x$  13 300

Таблица II

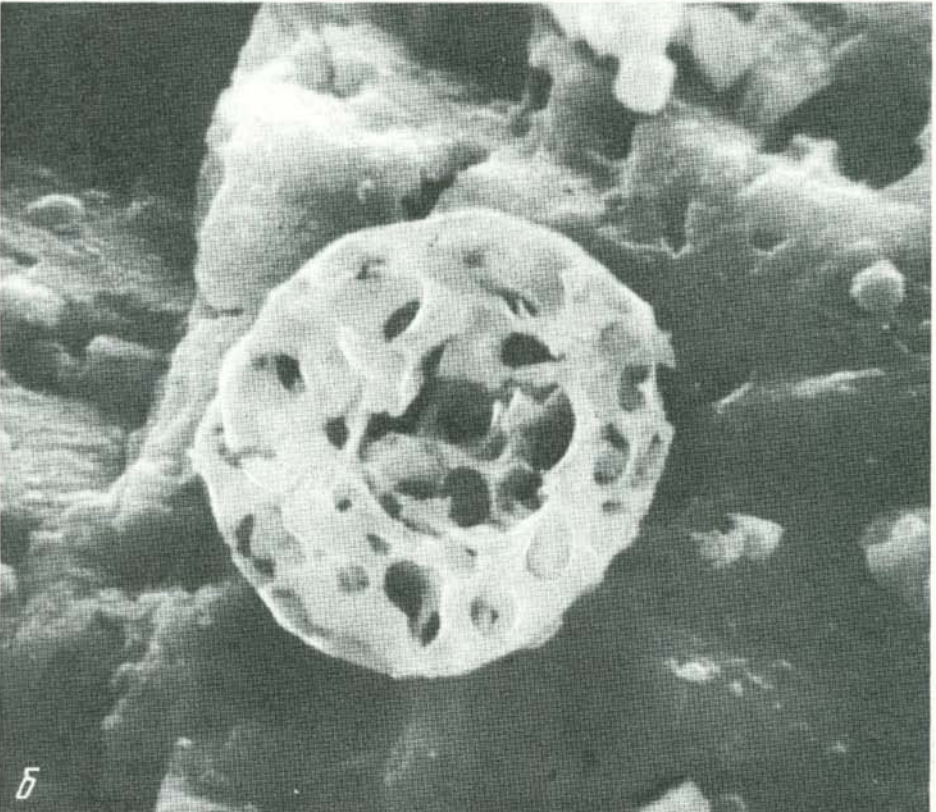
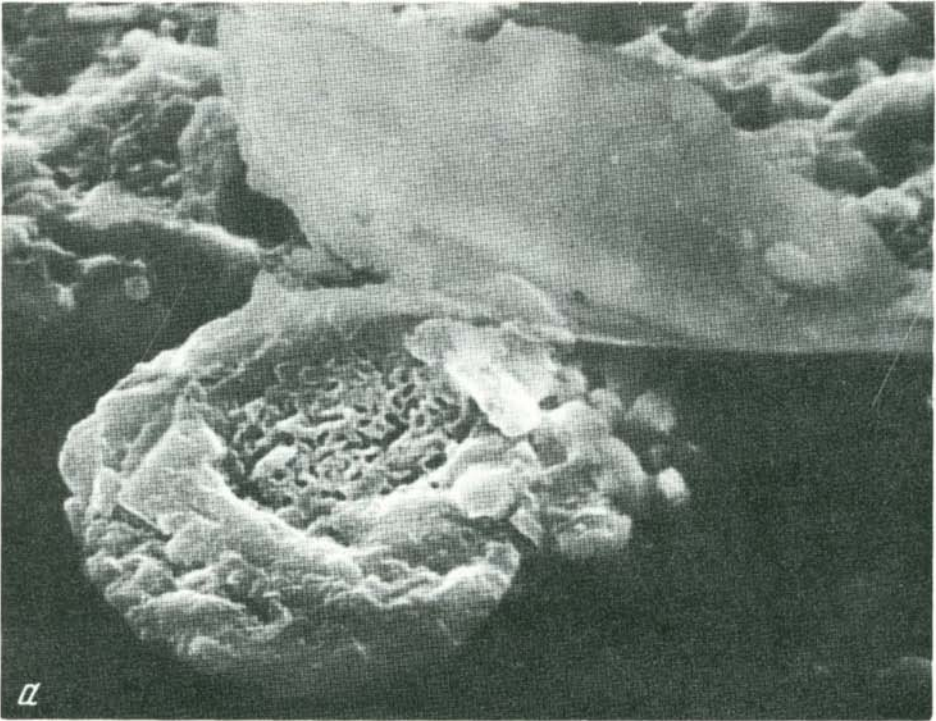
Плоскость скола цеолитизированного туфа, ориентированная:

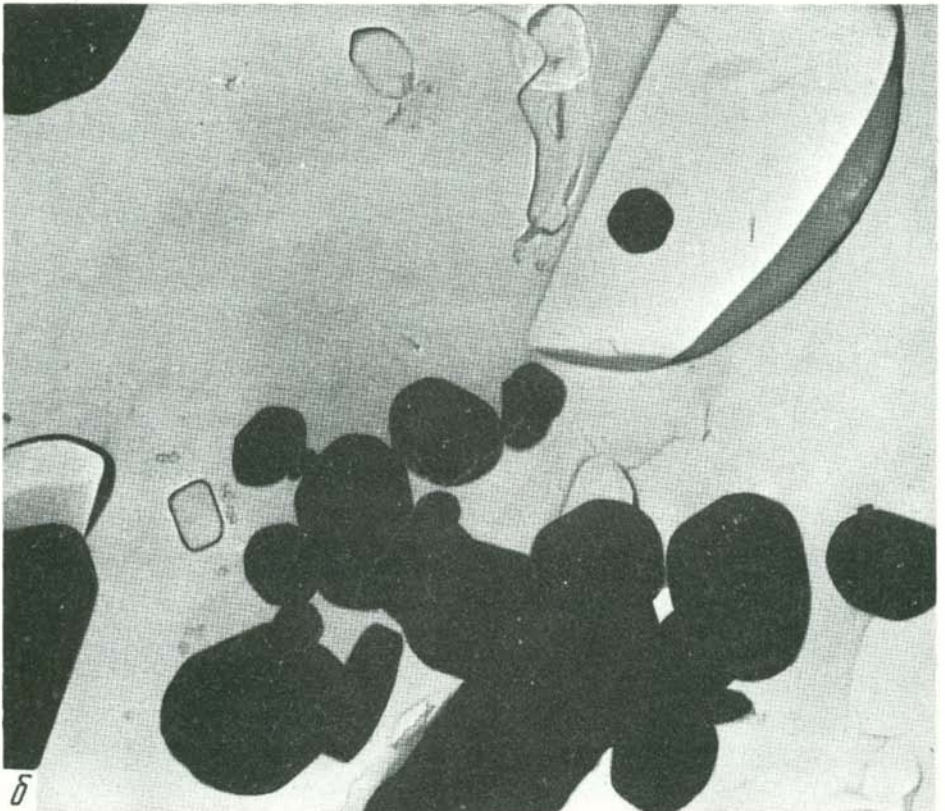
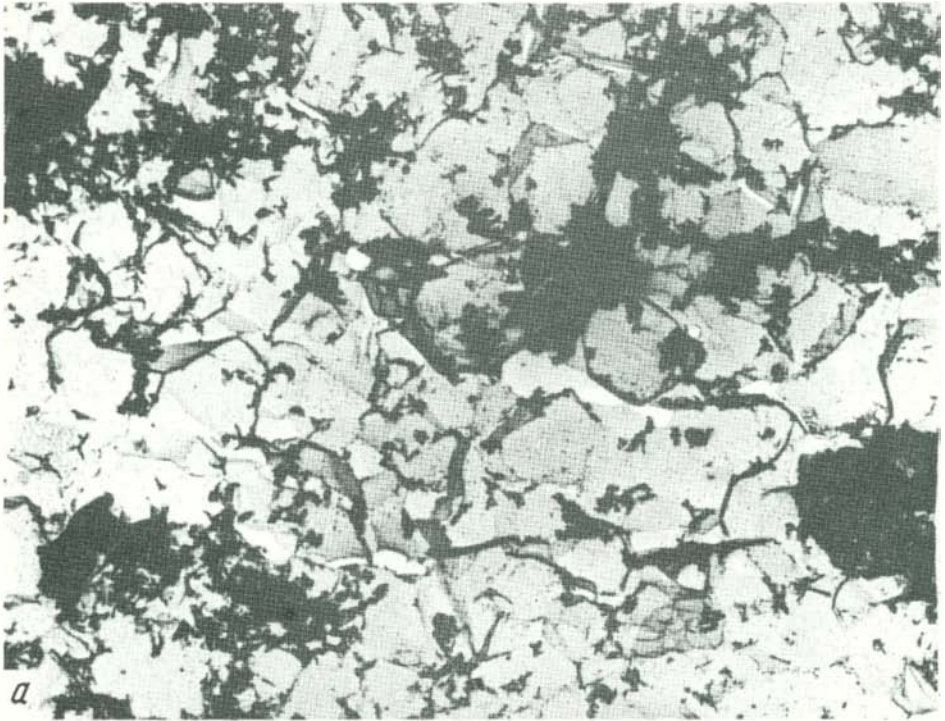
а - под углом к удлинению; б - перпендикулярно к нему,  $x$  13 300; в - обломок (вулканическое стекло, кварц, полевошпат?) из цеолитизированного туфа,  $x$  7500



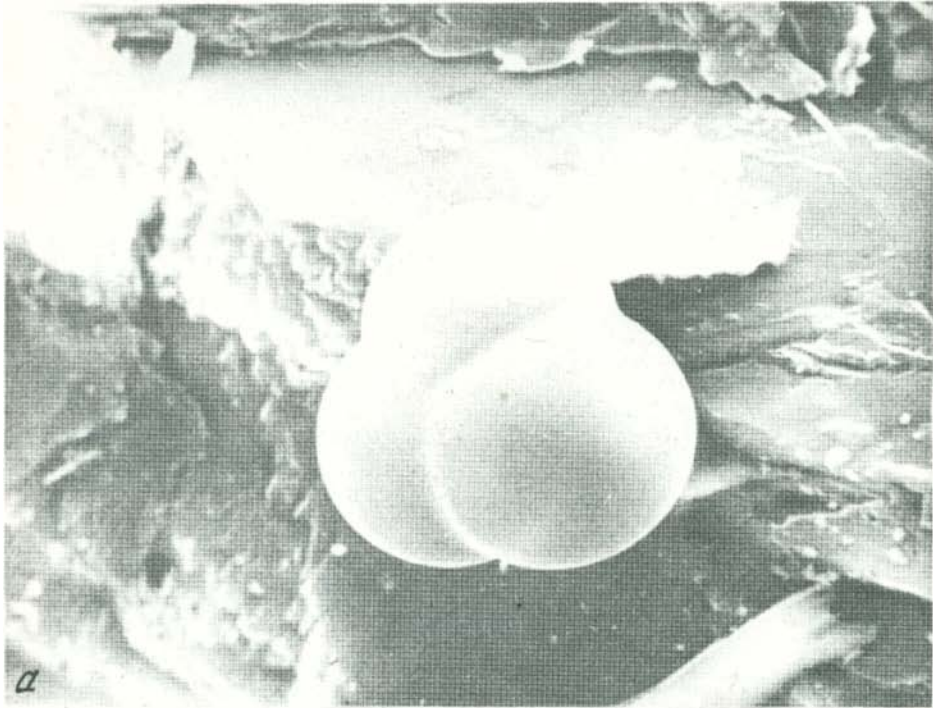




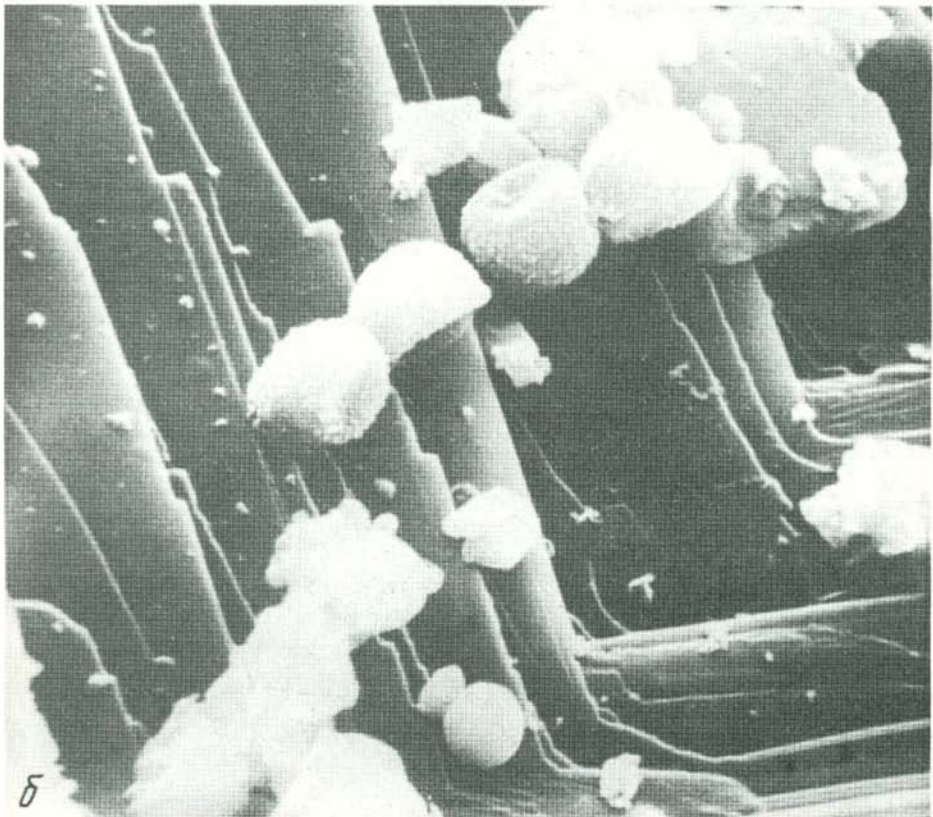






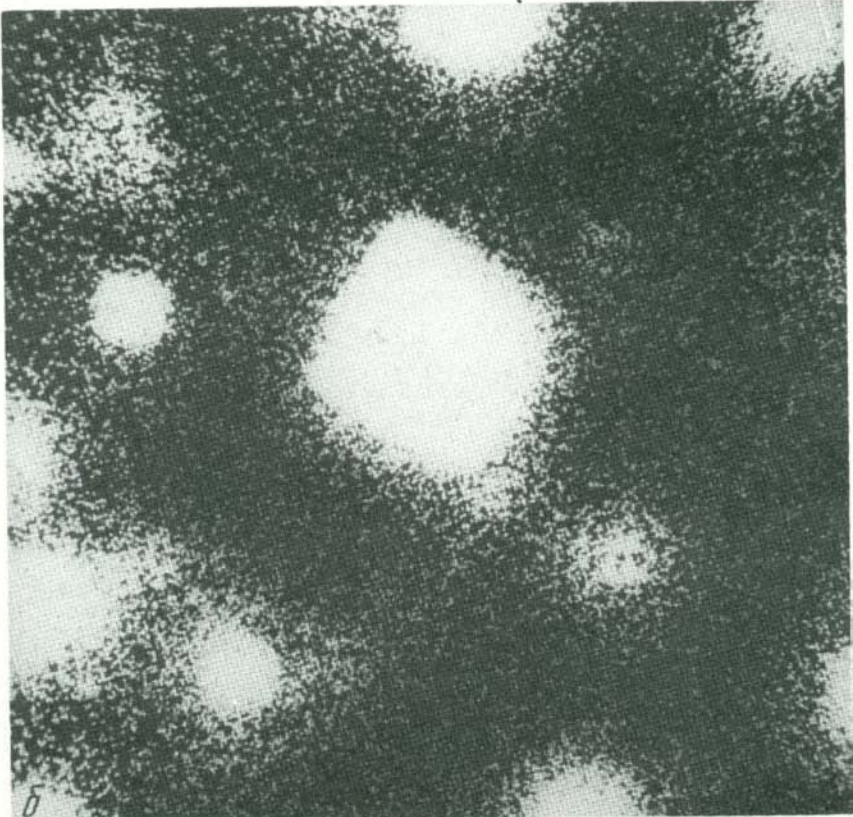
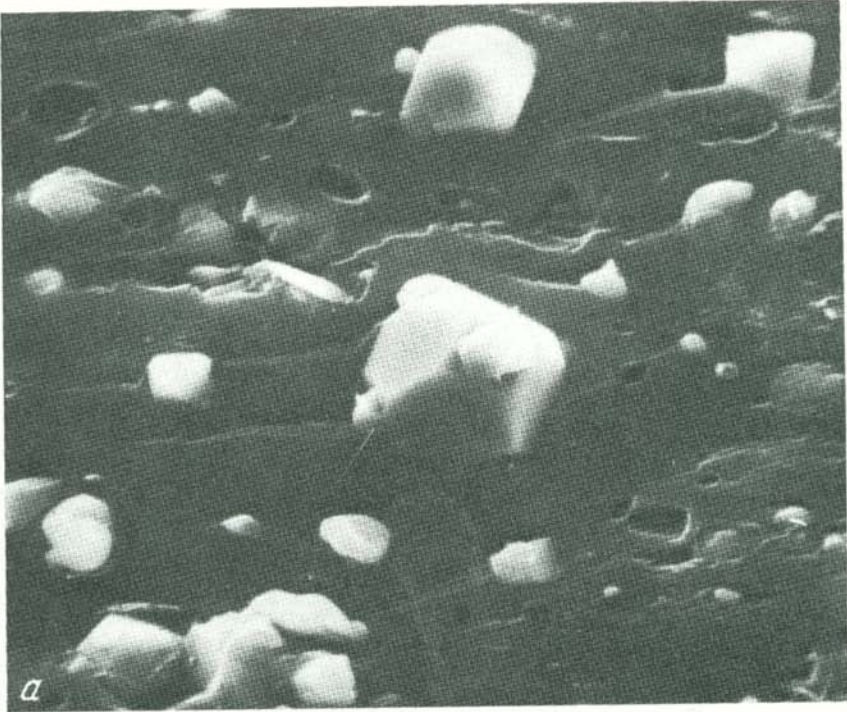


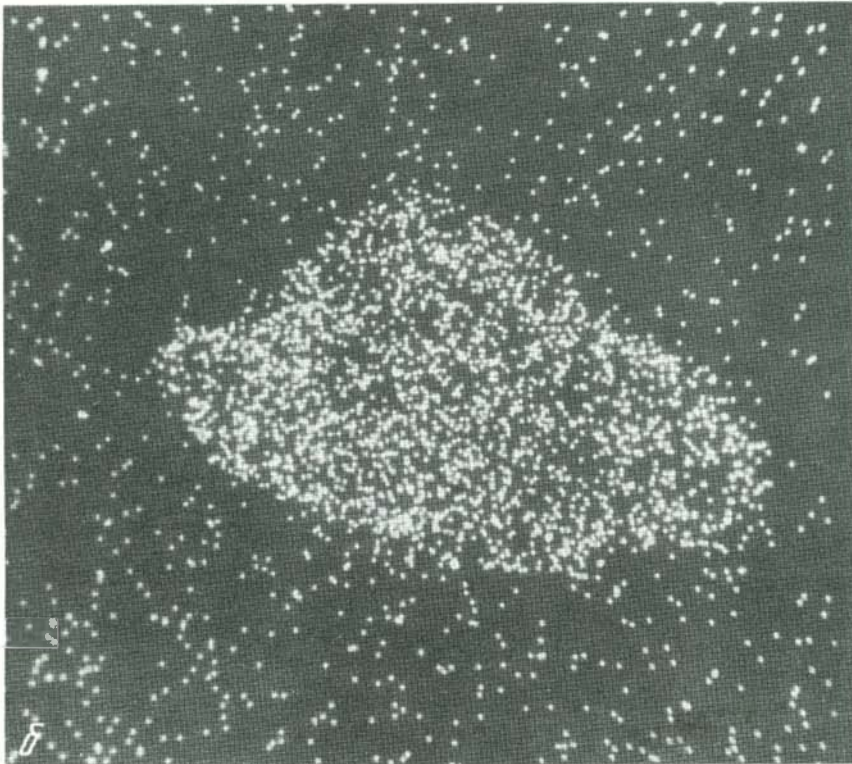
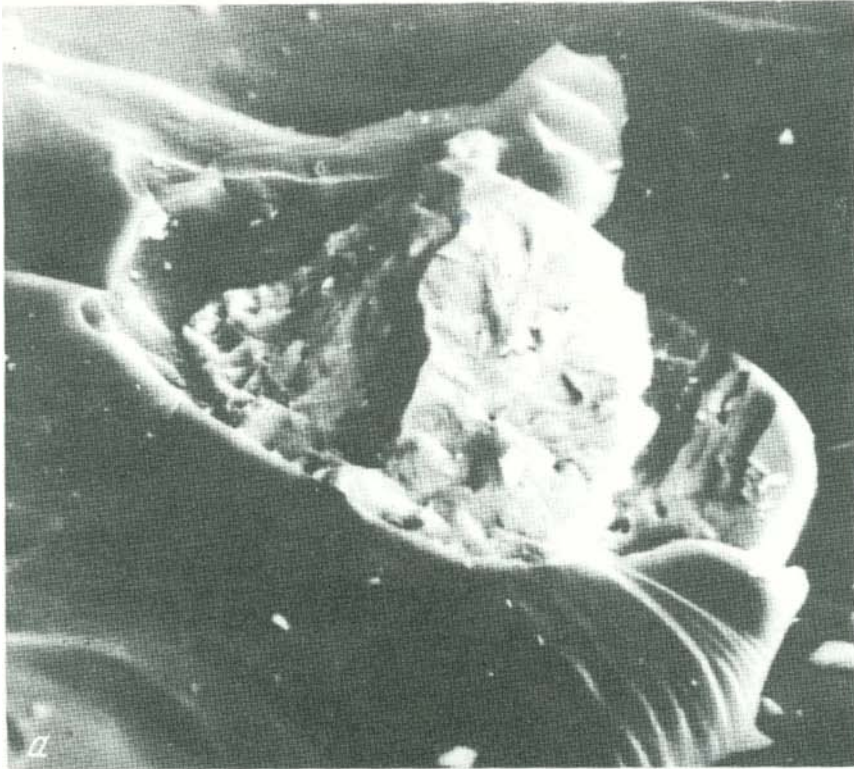
а



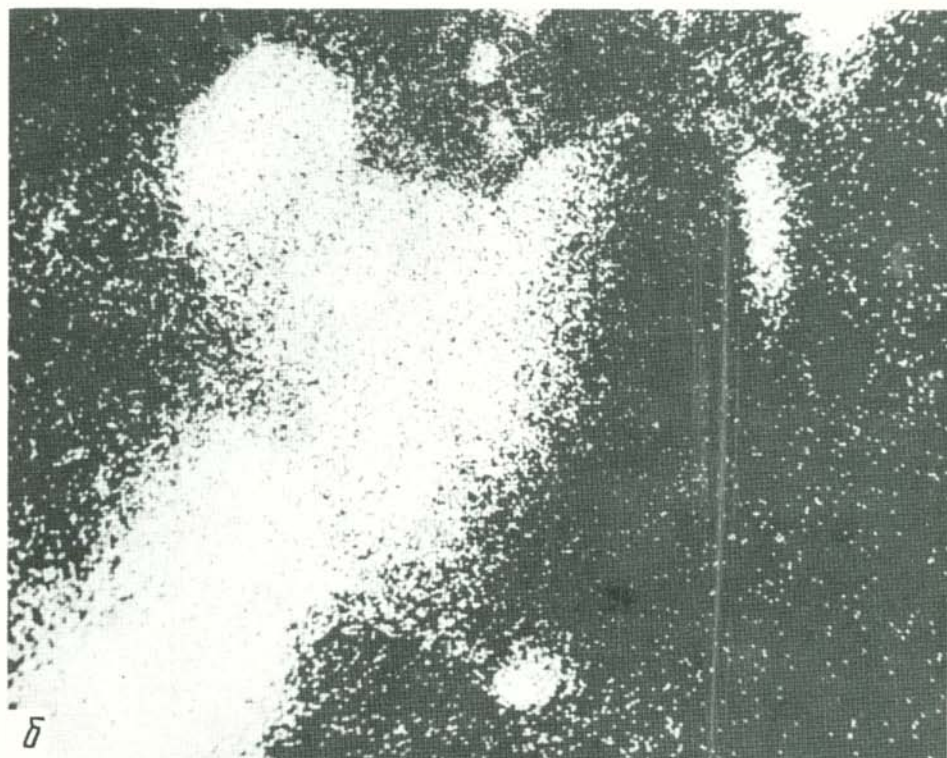
б

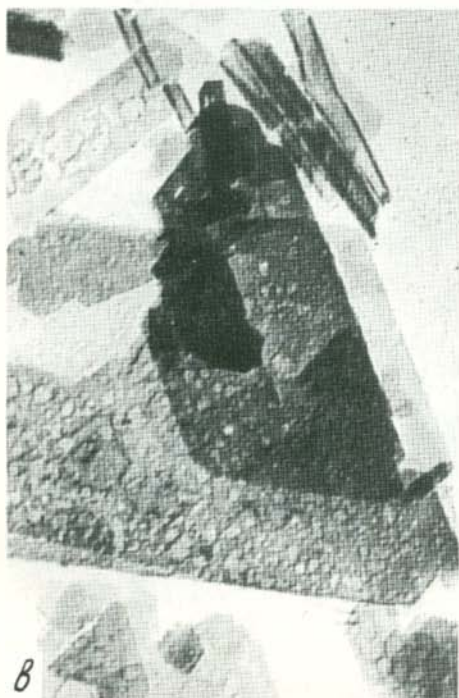
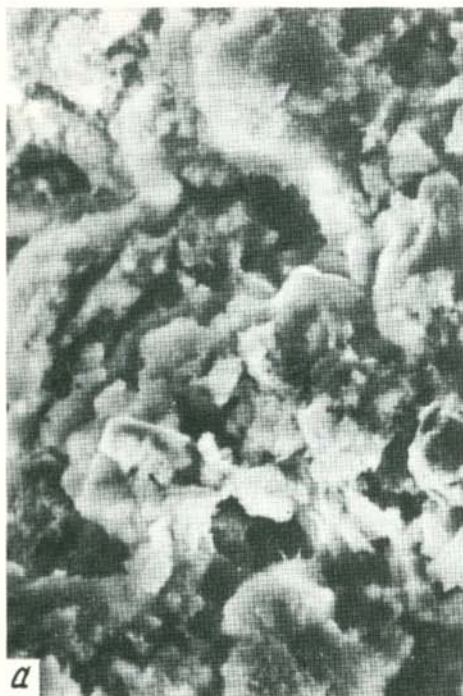




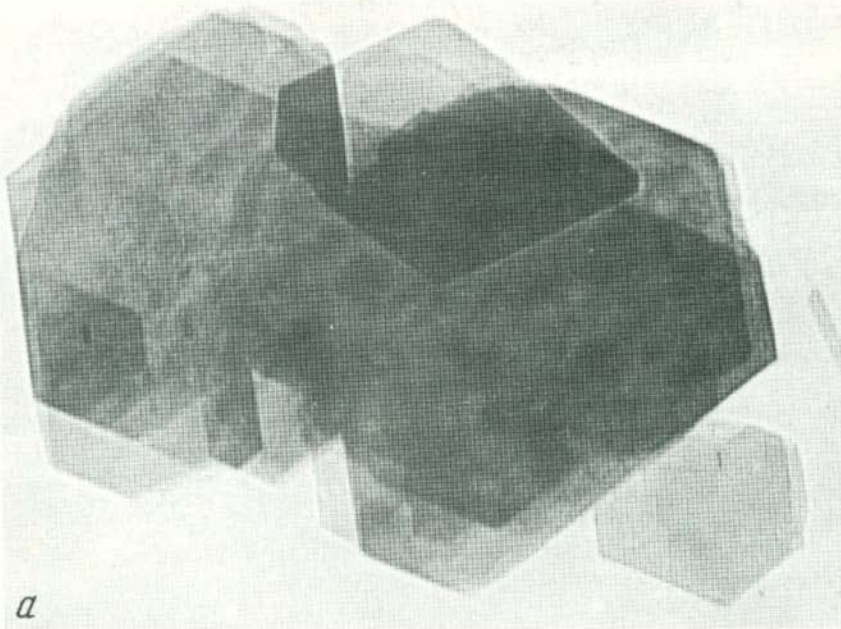




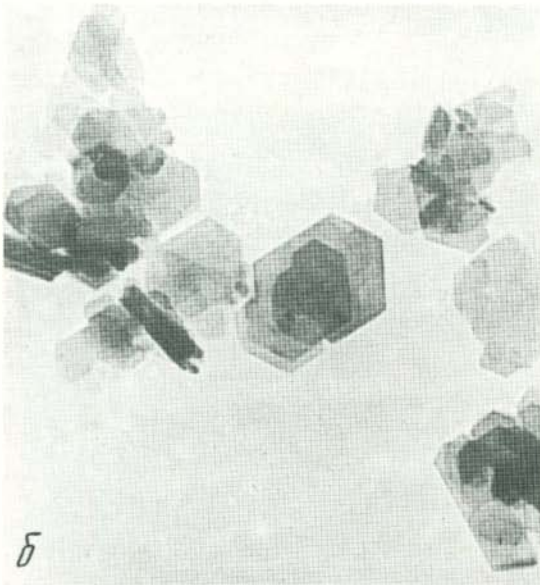








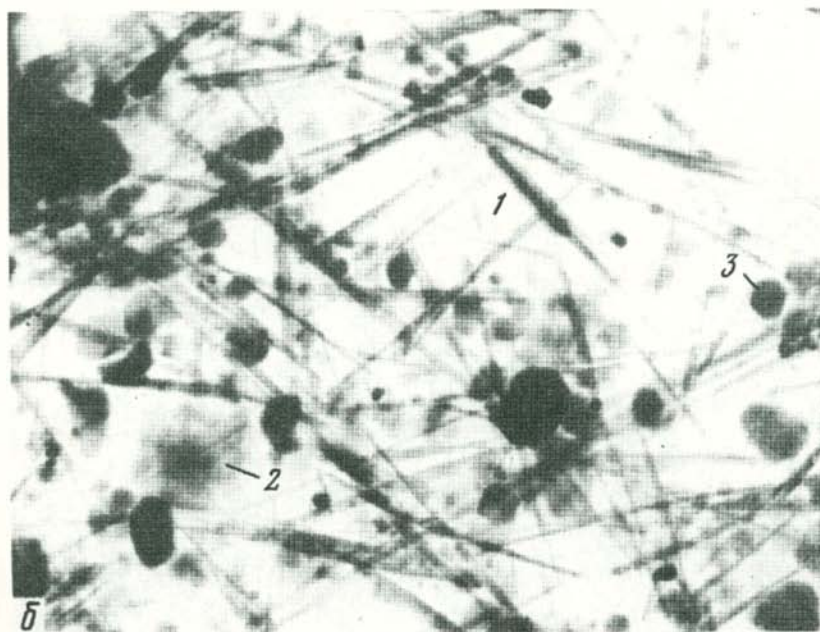
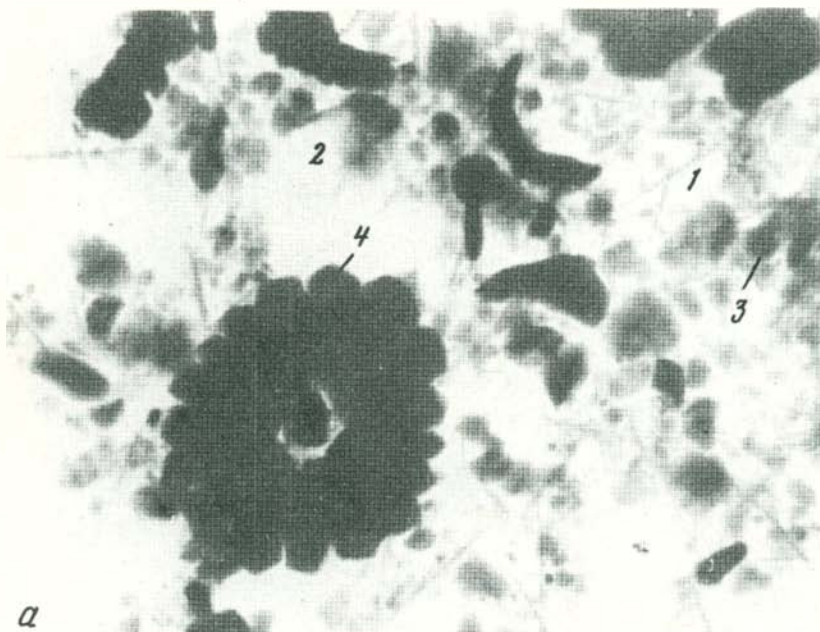
*a*

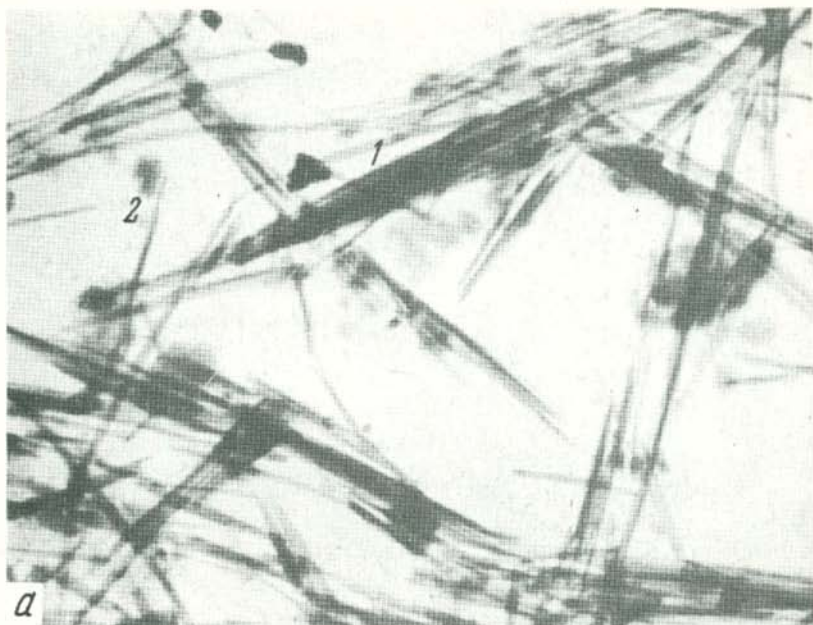


*б*

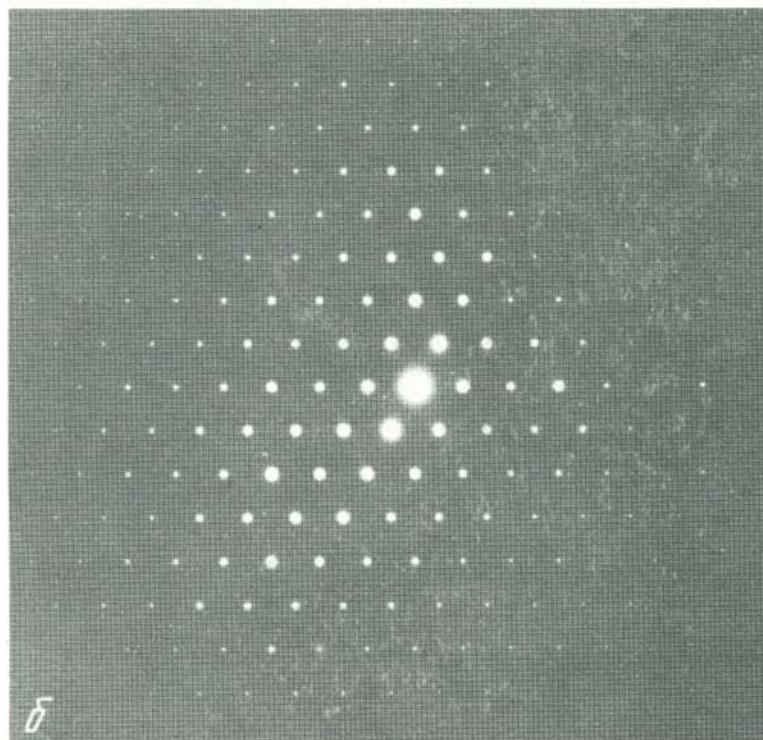
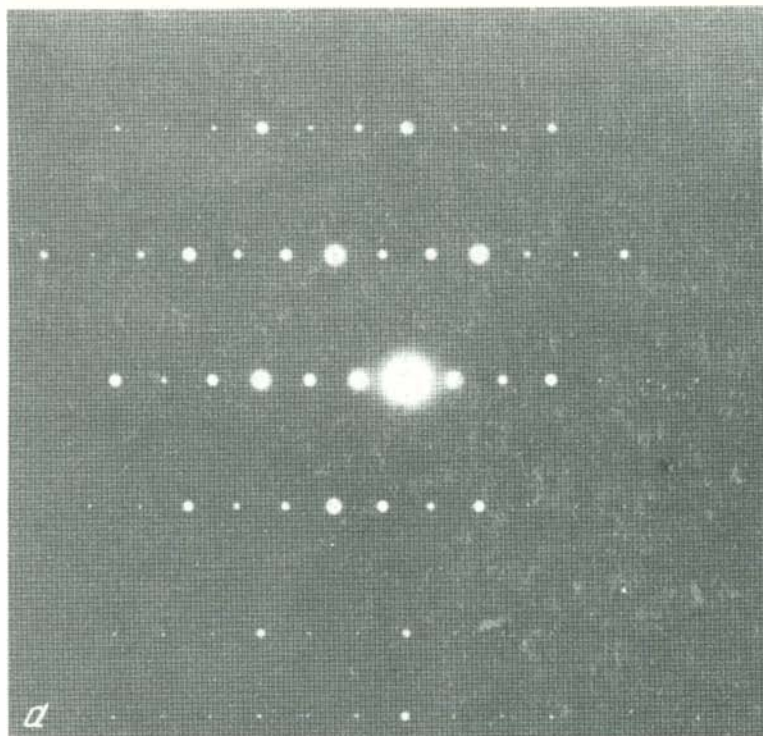


*в*

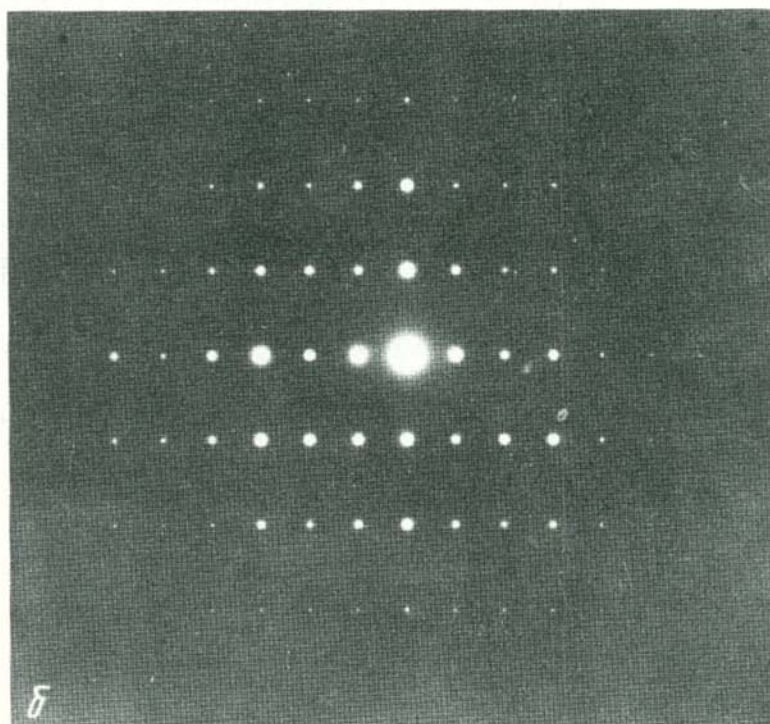
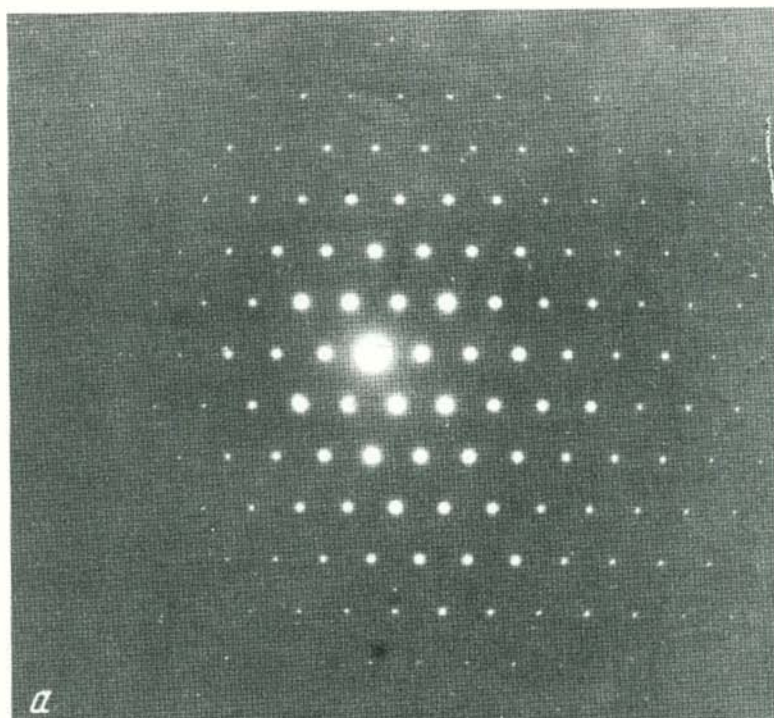


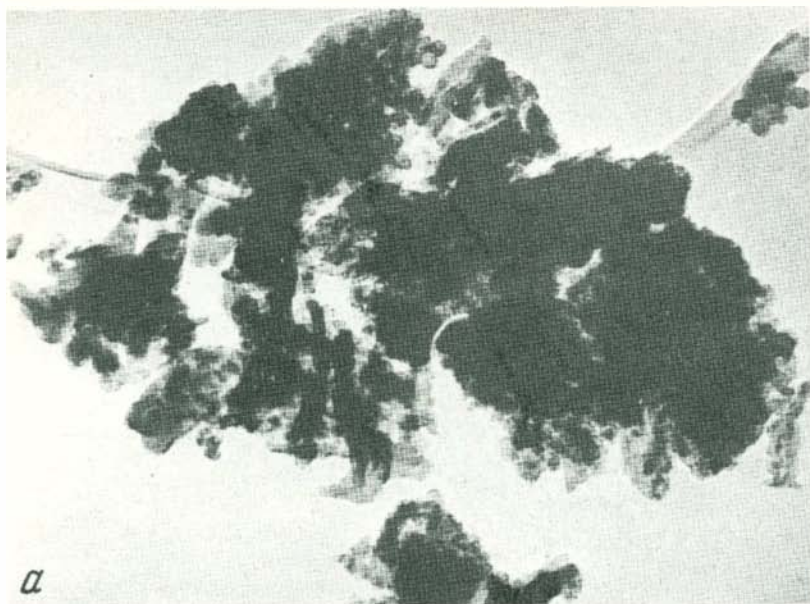




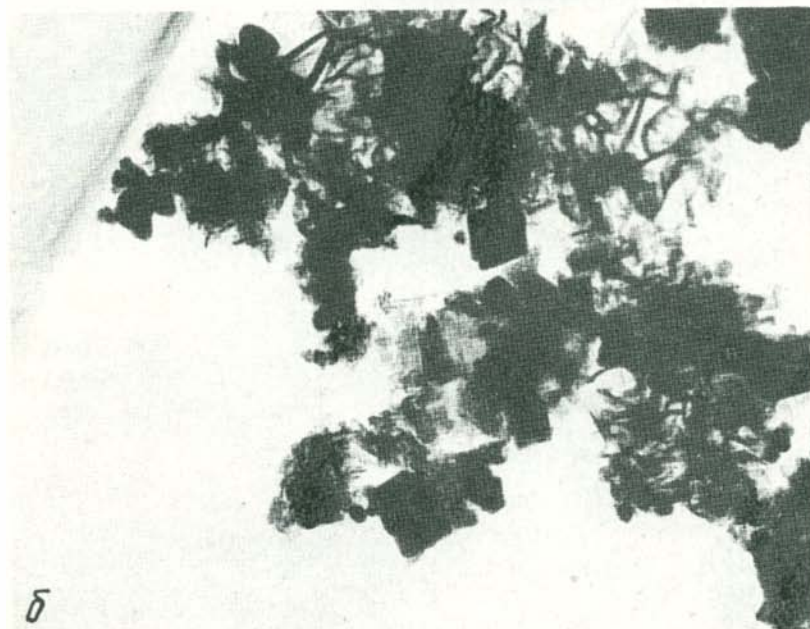




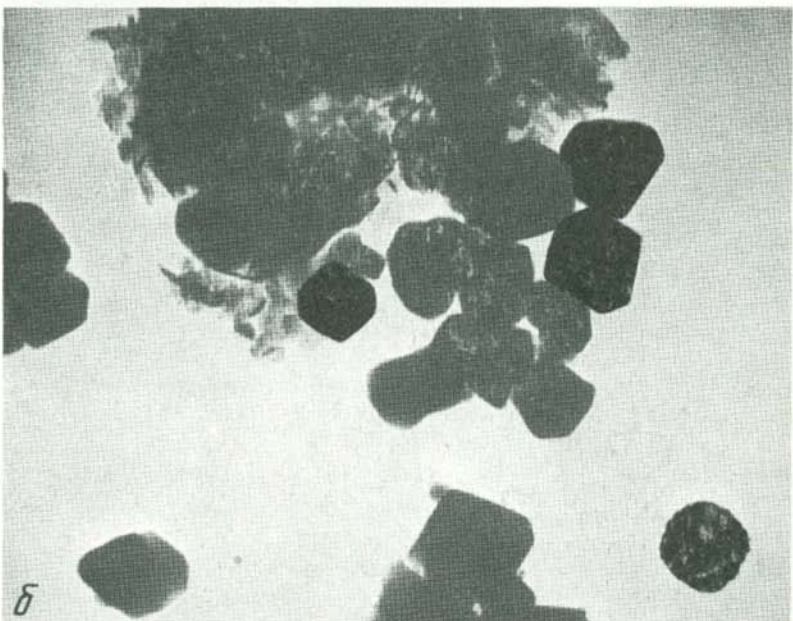
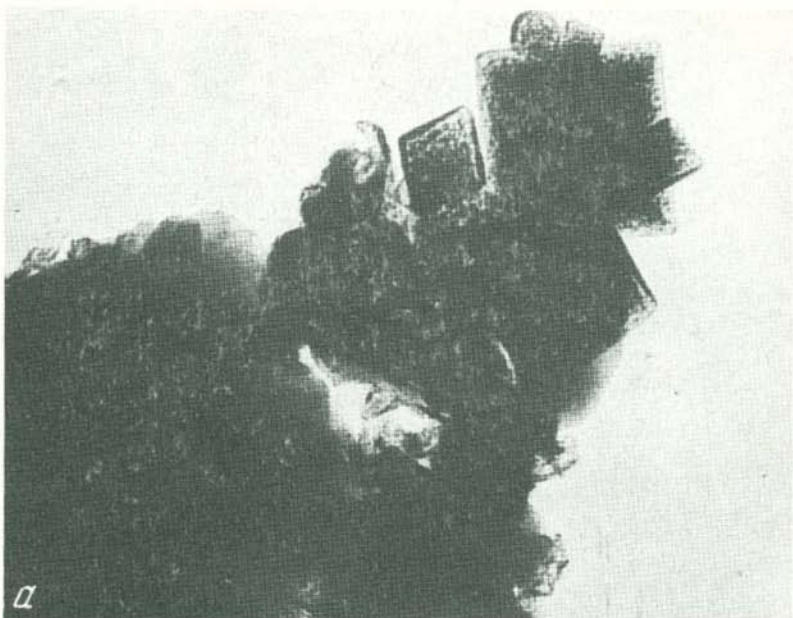




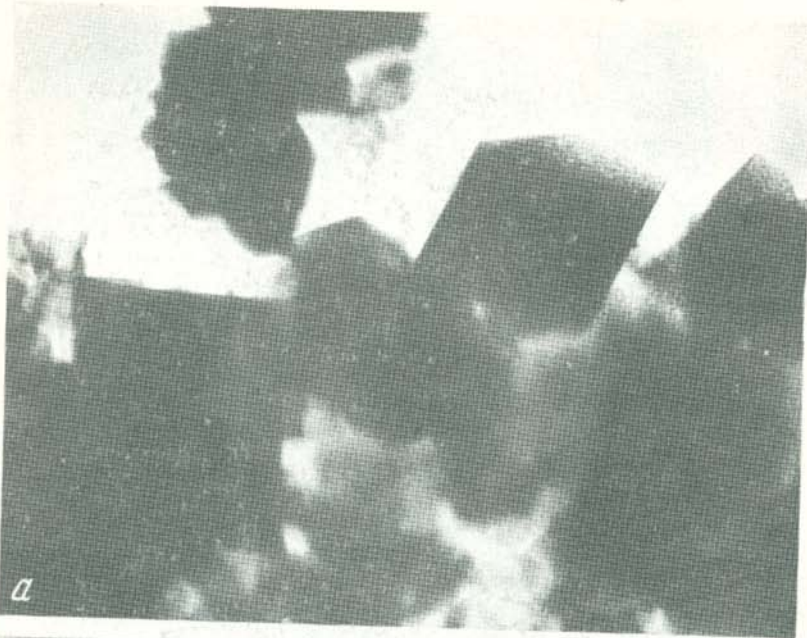
а



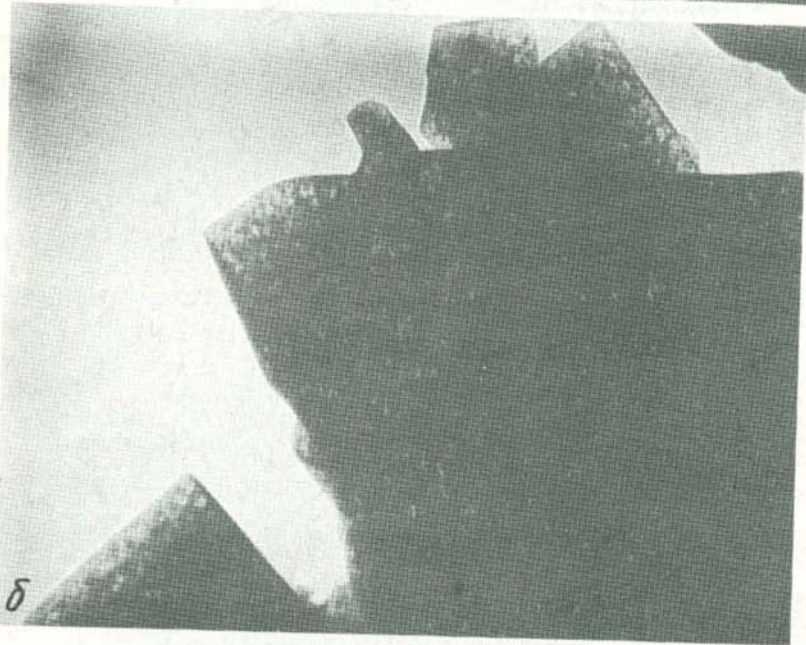
б



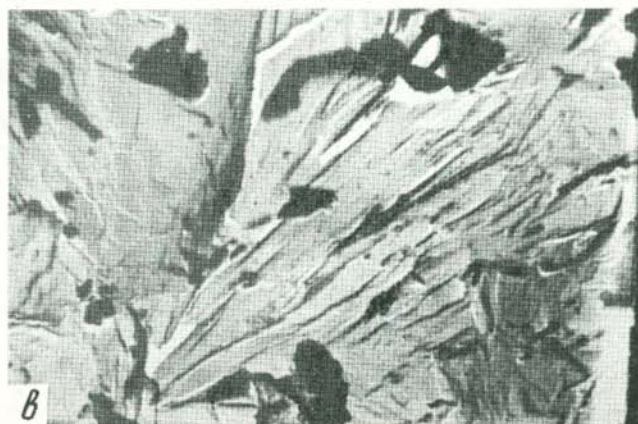
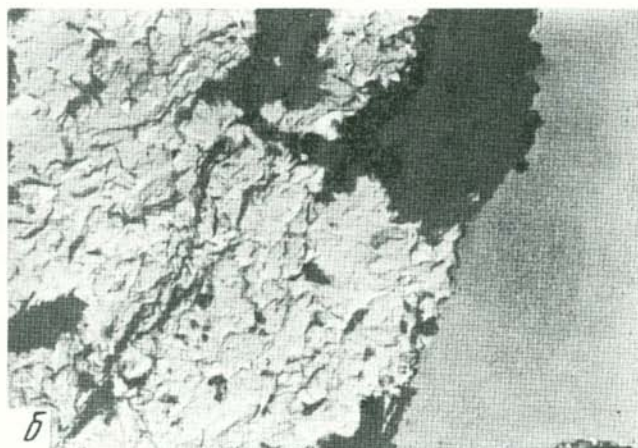
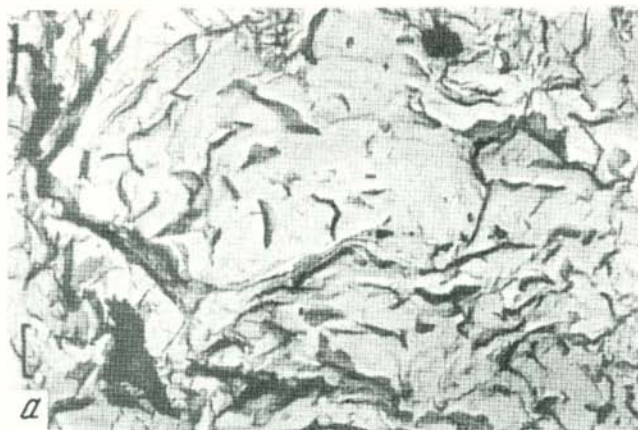


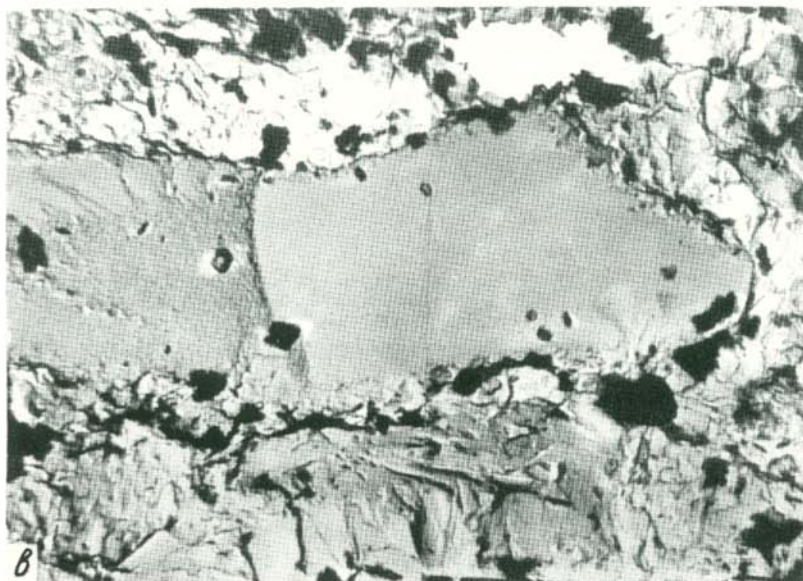
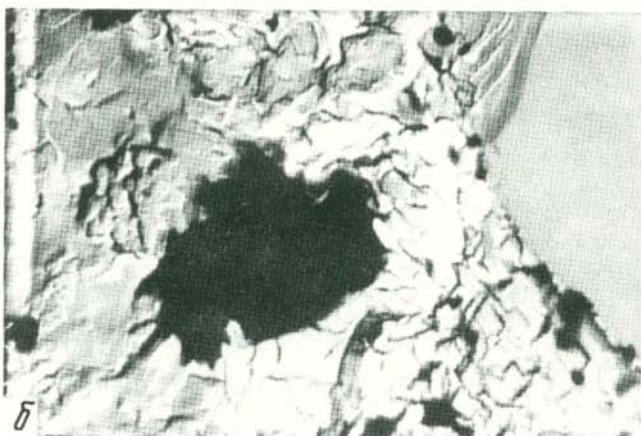


a



b





## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие. . . . .	5
<b>ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ</b>	
Коссовская А.Г. Геокристаллохимия в решении проблем литологии. . . . .	7
Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Минеральные индикаторы геотектонических типов регионального эпигенеза и его сопряжение с метаморфизмом на континентах и в океанах. . . . .	19
<b>КРИСТАЛЛОХИМИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ</b>	
<b>СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ И ВОПРОСЫ ИХ ГЕНЕЗИСА</b>	
Дриц В.А. Структурные и кристаллохимические особенности слоистых силикатов. . . . .	35
Сидоренко А.В., Грицаенко Г.С., Лунева О.И., Ильин М.И., Сидоренко Св.А., Петрова Т.Л. Комплексное применение просвечивающей и растровой электронной микроскопии к изучению докембрийских пород. . . . .	51
Коссовская А.Г., Дриц В.А. Кристаллохимия диоктаэдрических слюд, хлоритов и корренситов как индикаторов геологических обстановок. . . . .	60
Николаева В.И., Бородаевская З.В., Голубева Г.А. Кристаллохимические особенности минералов группы глауконита в решении вопросов палеогеографии, геохронологии и эволюции осадконакопления. . . . .	69
Шутов В.Д., Кац М.Я., Дриц В.А., Соколова А.Л., Казаков Г.А. Кристаллохимия глауконита как индикатора фациальных условий его образования и постседиментационного изменения. . . . .	74
Русько Ю.А. Вариации структурного совершенства каолинита как типоморфная особенность. . . . .	81
Ерошев-Шак В.А., Дмитрик А.Л., Ципурский С.И. Генетические и структурно-морфологические особенности гидротермальных каолинитов Камчатки. . . . .	89
Смолин П.П., Звягин Б.Б., Дриц В.А., Сидоренко О.В., Александрова В.А. Структурная идентификация и вариации структурной упорядоченности природных разновидностей талька. . . . .	91
Дриц В.А., Александрова В.А., Смолин П.П. Уточнение кристаллической структуры талька. . . . .	99
Ломова О.С. Глубоководные паядгорскитовые глины Восточной Атлантики (материалы рейсов 2, 14 "Гломар Челленджер"). . . . .	105
<b>МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ</b>	
Сахаров Б.А., Дриц В.А. Сравнение рассчитанных и экспериментальных дифракционных картин для смешанослойных минералов, содержащих каолинитовые слои. . . . .	116
Федотов А.Ф., Звягин Б.Б. Новые возможности съемки электронограмм монокристаллов в высоковольтном электронографе. . . . .	126
Муравьев, В.И., Сахаров Б.А. Исследование Al-замещенного монтмориллонита. . . . .	128
Кринари Г.А. О возможностях использования ориентированных препаратов для регистрации небазальных рентгеновских отражений в тонкодисперсных слоистых силикатах. . . . .	132
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ</b>	
Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В. Новое в области моделирования структурных преобразований глинистых минералов. . . . .	139
Котов Н.В. Гидротермальный эксперимент при моделировании структурных преобразований глин. . . . .	146



Соколова М.Ф. Синтез серпентиновых и хлоритовых минералов при повышенных температурах и давлениях. . . . .	154
<u>Гомашенко А.Н.</u> , Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В. Эпитгенетическая зональность и координационное положение Al в диоктаэдрических минералах глины. . . . .	161
Гойло Э.А. Процессы упорядоченности – разупорядоченности при прогрессивных трансформациях каолинита и монтмориллонита. . . . .	164

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ С ЦЕПОЧЕЧНОЙ И КАРКАСНОЙ СТРУКТУРАМИ**

**СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ И ВОПРОСЫ ИХ ГЕНЕЗИСА**

Симанович И.М. Эволюция типоморфных особенностей обломочного кварца в постседиментационных процессах. . . . .	171
Михайлов А.С., Власов В.В., Варфоломеева Е.К., Шляпкина Е.Н. Распространение цеолитов в вулканогенно-осадочных отложениях СССР и некоторые физические методы их изучения. . . . .	177
Петрова В.В. Особенности цеолитообразования в условиях современного гидротермального процесса. . . . .	184
Плюснина И.И., Левитан М.А. Структура и растворимость биогенного кремнезема. . . . .	189
Юркова Р.М., Дмитрик А.Л., Соколова А.Л. Ксенолит из офиолитового комплекса Северного Сахалина. . . . .	192
Хаджи И.П., Горохов С.С. Электронно-микроскопическое изучение процесса графитизации органических веществ. . . . .	196

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ**

Кац М.Я. Новый подход в минералогических исследованиях зернистых или пластинчатых "мономинеральных" образцов. . . . .	199
Сеньковский Ю.Н. Использование комплекса некоторых физических методов для выяснения генезиса силицитов. . . . .	206
Кнубовед Р.Г., Кисловский Л.Д. Кристаллохимические особенности минералов группы апатита по данным инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. . . . .	212
Дмитрик А.Л., Копорулин В.И., Серебrenникова Н.Д. Об изучении туфогенных пород под электронным микроскопом методом реплик. . . . .	217
Комов И.Л., Хетчиков Л.Н., Цинобер Л.И., Самойлович М.И. Применение ИК-спектроскопии и ЭПР к изучению геохимических особенностей формирования кристаллов кварца. . . . .	221
Кац М.Я., Рассказов А.А., Михайлова Е.Ф. Реперы плотности. . . . .	228
Савкевич С.С., Шейнерман Н.А., Муратов И.Г., Попкова Т.Н. Об изучении эффекта термовысвечивания ископаемых смол. . . . .	232
Ткаченко Е.В., Райтбурд Ц.М., Жуковский В.М. Экспериментальное изучение механизма диффузионного переноса при твердофазных реакциях синтеза сложных оксидов. . . . .	235
Казанский Ю.П. Экспериментальные исследования по синтезу карбонатов из углекисло-хлоридных растворов и их применение к разработке теории доломитообразования. . . . .	242
Кац М.Я., Кац М.М., Рассказов А.А., Михайлова Е.Ф. Экспериментальное исследование процессов "вызревания" кварцевого песка при разрушении. . . . .	244
Объяснения к таблицам. . . . .	258



## CONTENTS

Introduction . . . . .

### GENERAL PROBLEMS.

Kossovskaya A.G. Geocrystallochemistry in the solution of geological problems . . . . .	7
Kossovskaya A.G., Shutov V.D. Minerals—indicators of geotectonic types of the regional epigenesis and its conjugation with metamorphism on continents and in oceans . . . . .	19

### CRYSTALLOCHEMISTRY OF LAYER SILICATES

#### STRUCTURES OF MINERALS AND PROBLEMS OF THEIR GENESIS

Drits V.A. Some structural and crystallochemical peculiarities of layer silicates . . . . .	35
Sidorenko A.V., Gritsaenko G.S., Luneva O.I., Iljin M.I., Sidorenko S.A., Petrova T.L. The complex use of transition and scanning electron microscopy in Precambrian rocks studying . . . . .	51
Kossovskaya A.G., Drits V.A. Crystallochemistry of dioctahedral micas, chlorite and corrensite as indicators of geological environments . . . . .	60
Nikolaeva V.I., Borodaevskaya Z.V., Golubeva G.A. Crystallochemical peculiarities of the glauconitic group of minerals in the solution of problems of paleogeography, geochronology and evolution of sedimentation . . . . .	69
Shutov V.D., Kats M.Ya., Drits V.A., Sokolova A.L., Kazakov G.A. Crystallochemistry of glauconite as an indicator of facial conditions of its formation and post-sedimentary changes . . . . .	74
Rusko Yu. The variety of structural perfection of kaolinite as a typomorphic feature . . . . .	81
Yeroshchev—Shak V.A., Dmitrik A.L., Tsipursky S.I. Genetic and structural-morphological peculiarities of hydrothermal kaolinites of Kamchatka . . . . .	89
Smolin P.P., Zvyagin B.B., Drits V.A., Sidorenko O.V., Aleksandrova V.A. Structural identification and variations of the structural order—disorder of natural talc varieties . . . . .	91
Drits V.A., Aleksandrova V.A., Smolin P.P. Refinement of the crystallochemical structure of talc . . . . .	99
Lomova O.S. Abyssal palygorskitic clays of the East Atlantic (Leg 2, I4 Glomar Challenger) . . . . .	105

#### RESEARCH METHODS

Sakharov B.A., Drits V.A. Comparison of experimental and calculated diffraction traces for mixed-layer structures with kaolinite layers . . . . .	116
Fedotov A.F., Zvyagin B.B. New possibilities of electronography of monocrystals by means of high-voltage electronograph . . . . .	126
Muraviev V.I., Sakharov B.A. Study of the Al—substituted montmorillonite . . . . .	128
Krinari G.A. On possibilities of using the oriented preparations of clay minerals for registration of non-basal X-ray reflection. . . . .	132

#### EXPERIMENTAL WORKS AND SIMULATING

Frank—Kamenetsky V.A., Kotov N.V. New data in the field of simulation the structural transformations of clay minerals . . . . .	139
Kotov N.V. The hydrothermal experiment in simulation the structural transformations of clays . . . . .	146

Sokolova M.F. Synthesis of serpentine and chloritic minerals at higher temperatures and pressures . . . . .	154
Tomashenko A.N., Frank-Kamenetsky V.A., Kotov N.V. Epigenetic zonation and coordinated position of Al in dioctahedral clay minerals . . . . .	161
Goilo E.A. The processes of order and disorder in progressive transformation of kaolinite and montmorillonite . . . . .	164

**CRYSTALLOCHEMISTRY OF MINERALS WITH CHAIN AND FRAMEWORK STRUCTURE**

**STRUCTURE OF MINERALS AND THEIR GENESIS**

Simanovich I.M. Evolution of typomorphic features of clastik quartz in postsedimentary processes . . . . .	171
Mikhailov A.S., Vlasov V.V., Varfolomeeva E.K., Shlyapkina E.N. Distribution of zeolites in volcanogenous-sedimentary deposits of the USSR and some physical methods of their study . . . . .	177
Petrova V.V. Peculiarities of zeolite formation under conditions of the recent hydrothermal process . . . . .	184
Plyusnina I.I., Levitan M.A. Structure and solubility of biogenic silicon . . . . .	189
Yurkova R.M., Dmitrik A.L., Sokolova A.L. Xonotlite from the ophiolitic formation of the North Sakhalin . . . . .	192
Khadzhi I.P., Gorokhov S.S. The electronmicroscopic study of the process of graphitization of organic substances . . . . .	196

**EXPERIMENTAL WORKS AND METHODS OF INVESTIGATION**

Kats M. Ya. A new approach in mineralogical investigations of granular or platy "monomineral" samples . . . . .	199
Senkovsky Yu.N. The use of the complex of some physical methods for establishment of genesis of silicites . . . . .	206
Knubovets R.G., Kislovsky L.D. Crystallochemical features of the apatite minerals group according to the data of infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance . . . . .	212
Dmitrik A.L., Koporulin V.I., Serebrennikova N.D. On the study of tuffogenic rocks by the replica method in an electron microscope . . . . .	217
Komov I.L., Khetchikov L.N., Tsinober L.I., Samoilovich M.I. The use of IR-spectroscopy and EPR for studying geochemical peculiarities of formation of quartz grains . . . . .	221
Kats M. Ya., Rasskazov A.A., Mikhailova E.F. Repers of density data . . . . .	228
Savkevich S.S., Sheinerman N.A., Mouratov I.G., Popkova T.N. On study of the effect of thermo-luminescence of fossil tars . . . . .	232
Tkachenko E.V., Raitburt Ts.M., Zhukovsky V.M. Experimental study of the mechanism of the diffusion transfer at solid-phased reactions of synthesis of complex oxides . . . . .	235
Kazansky Yu.P. Experimental studies of synthesis of carbonates from carbon dioxide-chlorite solution and their application for working out the theory of dolomite formation . . . . .	242
Kats M. Ya., Kats M.M., Rasskazov A.A., Mikhailova E.F. Experimental study of the "maturation" process of quartz sand in the decomposition process . . . . .	244
Explanation to the tables . . . . .	258

Геокристаллохимия в решении проблем литологии. Коссовская А.Г. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Геокристаллохимия – новый раздел в генетической минералогии. Сущность данного направления заключается в возможности рассматривать на кристаллохимическом уровне эволюцию некоторых минералов-индикаторов (слоистых силикатов, цеолитов) в породах различных геологических формаций, образующихся или преобразующихся в определенном диапазоне изменяющихся физико-химических и термодинамических обстановок.

Рассматриваются результаты и перспективы использования данного направления при изучении аутигенного силикатного минералообразования в океанах, предлагается новая модель океанического глинообразования, разбирается роль цеолитов в океанических осадках и породах. Рассматриваются вопросы использования данного подхода в проблеме эпигенеза и метаморфизма. Намечаются пути применения геокристаллохимии к разработке некоторых проблем современной геологии. Возможность рассматривать геологические процессы на кристаллохимическом уровне по специфике "атомных конструкций" определенных минералов позволяет сопоставить этот подход в геологии с принципами молекулярной биологии. Библ. 46 назв. Фототабл. 2.

УДК 552.14.16+549(1) — 549 (26)

Минеральные индикаторы геотектонических типов регионального эпигенеза и его сопряжение с метаморфизмом на континентах и в океанах. Коссовская А.Г., Шутов В.Д. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Рассмотрены процессы минералообразования и выделены минеральные индикаторы различных зон регионального эпигенеза на континентах и в океанах. На континентах выявлены три типа регионального эпигенеза, определяющиеся различными термобарическими условиями постседиментационного преобразования осадочных и вулканогенных комплексов. Первый тип характерен для складчатых поясов континента; в платформенном чехле он сильно редуцирован. Второй и третий типы связаны со спаренными поясами контрастных термобарических обстановок, характеризующих так называемые активные окраинные континенты. Показано, что выделенные типы регионального эпигенеза наследуются и продолжают развиваться разными сериями метаморфических фаций. Подчеркивается, что процессам как регионального эпигенеза, так и регионального метаморфизма на континенте свойствен прогрессивный характер и главным образом изохимическое преобразование пород.

На основе изучения кернового материала по скважинам рейса 2 "Гломар Челленджер" в Атлантическом океане и нескольким скважинам рейса 20 – в Тихом океане, рейса 27 – в Индийском океане, а также обобщения литературного материала по изучению осадков первого и второго слоев океанов охарактеризован процесс океанического эпигенеза и выяснен характер его сопряжения с океаническим метаморфизмом. Илл. 4. Библ. 40 назв.

УДК 549.6:548.31

Структурные и кристаллохимические особенности слоистых силикатов. Дриц В.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Анализируются вариации индивидуальных межатомных расстояний и углов между связями в тетраэдрах слоистых силикатов. Показано, что существует связь между смещением катиона из центра тяжести тетраэдра в сторону апикального аниона и усилением связи, приходящимся на данный анион от окружающих его катионов. Выведен ряд эмпирических соотношений, позволяющих на основании данных о составе и размерах элементарной ячейки минерала рассчитывать средние межатомные расстояния в тетраэдрах и октаэдрах слоистых силикатов. Табл. 6. Илл. 4. Библ. 32 назв.

УДК 621.385.833:551.71/72

Комплексное применение просвечивающей и растровой электронной микроскопии к изучению докембрийских пород. Сидоренко А.В., Грицаенко Г.С., Лунева О.И., Ильин М.И., Сидоренко Св.А., Петрова Т.Л. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Комплексное применение просвечивающей и растровой электронной микроскопии, в сочетании с микродифракцией и микроанализом соответственно, рассматривается на примерах исследования представительных пород докембрия, предварительно изученных традиционными методами: 1) черных кремнистых сланцев свит Фиг-Три и Офервахт (Южная

Африка); 2) кианитовых сланцев Койв, как носителей дисперсных форм углерода; 3) шунгитов, как проявлений крупных скоплений органического материала; 4) кварцитов, как типичных продуктов механогенеза. Библ. 39 назв. Фототабл. 6.

УДК 549.1:548.31

Кристаллохимия диоктаэдрических слюд, хлоритов и корренситов как индикаторов геологических обстановок. Коссовская А.Г., Дриц В.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Современный период развития литологии характеризуется бурным расширением сферы исследуемых явлений и объектов. В число важнейших проблем входят: 1) изучение особенностей минералообразования вулканогенно-осадочных комплексов геосинклинальных областей и выявление минеральных индикаторов эпигенеза, метаморфизма, подводной и наземной гидротермальной деятельности; 2) изучение специфики силикатного минералообразования в современных и древних океанических осадках; 3) исследование особенностей процессов минералообразования при формировании древних метаморфических комплексов.

Несмотря на широту и разносторонность перечисленных проблем в процессе их разработки может быть использован общий методологический подход. Сущность его заключается в нахождении минералов-индикаторов, кристаллохимические и структурные особенности которых будут нести ясную информацию о специфике того или другого явления. В числе таких индикаторов одно из важных мест займут минералы со слоистыми структурами и цеолиты. Рассматривается несколько вариантов подобной информации на примере диоктаэдрических слюд, хлоритов, корренситов и цеолитов. Илл. 6, Библ. 34 назв.

УДК 553.623.54:548.31

Кристаллохимические особенности минералов группы глауконита в решении вопросов палеогеографии, геохронологии и эволюции осадконакопления. Николаева В.И., Бородавская З.В., Голубева Г.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

В группу глауконита объединены три его разновидности: железистая ( $Fe^{3+}$ ) – собственно глауконит, алюминиевая – сколит, и магниезальная – селадонит. Рассматриваются изоморфные замещения и общая формула минералов на основе статистического анализа около 800 химических анализов. Отмечается специфичность состава минералов в зависимости от типа и возраста вмещающего комплекса пород. Показывается, что кристаллохимические данные являются основой при использовании этих минералов как индикаторов при решении вопросов палеогеографии, геохронологии, а также при выявлении общих черт эволюции осадконакопления. Библ. 13 назв.

УДК 553.623.54:552.144

Кристаллохимия глауконита как индикатора фациальных условий его образования и постседиментационного изменения. Шутов В.Д., Кац М.Я., Дриц В.А., Соколова А.Л., Казаков Г.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Экспериментальное изучение кристаллохимической гетерогенности "мономинеральных" образцов глауконита в совокупности со статистическим анализом химического состава по литературным данным позволили получить схему формирования глауконита и его постседиментационного изменения. Илл. 3, Библ. 19 назв.

УДК 549.623.9:548.312

Вариации структурного совершенства каолинита как типоморфная особенность. Русько Ю.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

В работе изложены результаты рентгенографического изучения относительной степени упорядоченности кристаллической структуры каолинитов из многочисленных профилей выветривания различных кристаллических пород Украинского кристаллического щита. На основании полученных данных о существовании, относительной распространенности и пространственно-генетической приуроченности структурных модификаций каолинита, а также известных сведений о кристаллогенетических факторах и физико-химических условиях кристаллизации этого минерала делается вывод о том, что вариация структурного совершенства каолинита является достаточно чувствительной типоморфной особенностью. Илл. 3, Библ. 23 назв.

Генетические и структурно-морфологические особенности гидротермальных каолинитов Камчатки. Ерощев-Шак В.А., Дмитрик А.Л., Ципурский С.И. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Каолиниты в различных типах гидротермально измененных пород Камчатки характеризуются хорошо выраженными псевдогексагональными кристаллами. В случаях сильного изменения pH гидротермальных растворов в сторону увеличения кислотности ранее сформировавшийся каолинит частично растворяется по плоскости (001). В этих условиях формируется галлуазит. При барботации туфов и суспензировании их гидротермальным раствором каолинит утрачивает признаки растворения. Резких структурных изменений при этом не наблюдается. Элементарная ячейка каолинита остается триклинной. Формирование каолинита с псевдоэлементарной ячейкой осуществляется в условиях резкого перепада температур конденсируемого пара в пропариваемых туфах. Библ. 1 назв. Фототабл. 2.

УДК 548.735.4

Структурная идентификация и вариации структурной упорядоченности природных разновидностей талька. Смолин П.П., Звягин Б.Б., Дриц В.А., Сидоренко О.В., Александрова В.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Комплексом структурно-минералогических методов изучены природные тальки из десяти различных месторождений СССР двух генетических типов. Экспериментально установлен структурно упорядоченный однослойный триклинный тальк, выявлены формы проявления структурной неупорядоченности тальков и рассмотрены взаимосвязи между особенностями структуры, составом и условиями образования тальков. Табл. 3. Библ. 17 назв.

УДК 549.623.81

Уточнение кристаллической структуры талька. Дриц В.А., Александрова В.А., Смолин П.П. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Проведен полный структурный анализ талька с определением координат атомов и межатомных расстояний. Анализируется характер искажений структуры талька в зависимости от особенностей состава этого минерала. Табл. 1. Илл. 2. Библ. 2 назв.

УДК 549 (261/264)

Глубоководные палыгорскитовые глины Восточной Атлантики (материалы рейсов 2,14 "Гломар Челленджер"). Ломова О.С. Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Приведены данные минералогического и химического анализа палыгорскитовых глин эоценового возраста, вскрытых скв. 12 рейса 2 "Гломар Челленджер", а также перекрывающих их алевротуффитовых поликомпонентных глинистых и карбонатных осадков плиоцена. Рассмотрение литологических особенностей и минеральных парагенезов толщи палыгорскитовых глин, прослеженной скв. 12 рейса 2 и скв. 137-141 рейса 14 в пределах подошвы континентального склона Западной Африки, позволило выявить специфический "дискретный" характер толщи, обусловленный пятнисто-линзовидным распределением продуктов вулканизма различного состава и типа. Палыгорскитовые глины образовались из дисперсных гналокластовых вулканитов щелочного состава под воздействием эксталяционно-гидротермальных поровых растворов в пределах активной тектонической зоны, включающей вулканические архипелаги островов Мадейры, Канарских и Зеленого мыса. Табл. 4. Библ. 28 назв. Фототабл. 2.

УДК 549.903.5

Сравнение рассчитанных и экспериментальных дифракционных картин для смешанослойных минералов, содержащих каолинитовые слои. Сахаров Б.А., Дриц В.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

В работе рассмотрен метод расчета дифракционных картин от смешанослойных структур, учитывающий рассеивающие способности различных типов слоев, конечную толщину кристалла и разный характер чередования слоев. Получаемые дифракционные картины можно непосредственно сравнивать с экспериментальными дифрактограммами. Рассмотрены некоторые модели смешанослойных структур, содержащих каолинитовые слои, и проведен анализ дифракционных картин, рассчитанных для разных моделей смешанослойных структур, содержащих 7Å слои. Установлено хорошее соответствие рассчитанных и экспери-

ментальных дифракционных кривых для двухкомпонентного смешанослойного минерала каолинит – монтмориллонит и для трехкомпонентных смешанослойных образований каолинит – монтмориллонит – иллит. Табл. 1. Илл. 8. Библ. 11 назв.

УДК 548.74:549.623.81

Новые возможности съемки электронограмм монокристаллов в высоковольтном электронографе. Федотов А.Ф., Звягин Б.Б. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Используя преимущества высоковольтной электронографии в исследовании монокристаллов, предлагается производить съемку при заранее рассчитанных углах наклона кристалла вокруг фиксированных осей, при которых получают рациональные сечения обратной решетки. В сериях электронограмм, таким образом, накапливается ценная и оригинальная дифракционная информация. Метод иллюстрируется примером съемки монокристалла талька, поворачиваемого на дискретные углы вокруг оси *b*. Илл. 1. Фототабл. 2.

УДК 549.623.93:543.422.8

Исследование Al-замещенного монтмориллонита. Муравьев В.И., Сахаров Б.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Исследовались свойства Al-замещенного монтмориллонита и его способность реагировать на стандартные тэсты, используемые при определении монтмориллонитовых минералов. Методом дифрактометрии установлено, что Al-замещенный монтмориллонит сохраняет способность к разбуханию в глицерине, но не может необратимо сорбировать  $Li^+$ . Показано, что метод Грин-Келли, используемый для идентификации бейделлита в рассмотренном случае неприменим. Рекомендуются прямой рентгеноспектральный метод определения координаты Al по положению  $K_{\alpha}$ -линии в спектре. Табл. 1. Библ. 11 назв.

УДК 539.26:549.623.5

О возможности использования ориентированных препаратов для регистрации небазальных рентгеновских отражений в тонкодисперсных слоистых силикатах. Кринари Г.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Описывается метод, позволяющий получать с ориентированного дифрактометрического препарата полный набор не только базальных, но и небазальных рентгеновских отражений. Для этого пленка ориентированных частиц отделяется от подложки и осуществляется съемка "на просвет". Изменяя угол между прямым рентгеновским лучом и плоскостью препарата, можно добиться резкого усиления интенсивности одних рефлексов и полного исчезновения других. Даются формулы и таблицы, позволяющие подбирать оптимальные начальные условия для выделения наиболее информативных отражений и проводить в некоторых случаях их индентификацию. Приводятся примеры практического использования метода для определения политипных модификаций слюд в многофазных системах, прецезионного измерения параметра  $b_0$  и исследования степени трехмерной упорядоченности смектитов. Табл. 1. Илл. 4. Библ. 5 назв.

УДК 549.623.91:548.3

Новое в области моделирования структурных преобразований глинистых минералов. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Обобщаются экспериментальные данные о структурных преобразованиях каолинита в K, Na, Ca, Mg-хлоридных, сульфатных и карбонатных гидротермальных средах ( $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ ,  $T = 200-500^\circ\text{C}$  при различных экспозициях). Процессы изменений каолинита носят трансформационный характер и обычно протекают последовательно в три этапа: 1-й – начальных изменений, когда синтезируются бейделлитоподобная (с K, Na, Ca-хлоридами, сульфатами, карбонатами) или серпентинитоподобная (с  $MgCO_3$ ) фазы; 2-й – синтеза промежуточных смешанослойных фаз в их упорядоченном и частично упорядоченном вариантах; 3-й – формирования конечных продуктов (слюд, хлоритов и пр.). Выявлено наследование полиптипии при переходе от каолиновых минералов к диоктаэдрическим слюдам (с KCl) и триоктаэдрическим (Al, Mg) серпентинам (с  $MgCO_3$ ). На примере синтезов по Al-Si гелям (каолинит, пирофиллит, смешанослойные фазы и пр.) показаны различия в формировании структурных фрагментов – простейших строительных единиц новообразуемых структур: 1) Si-O и Al-OH (чистые  $H_2O$ -паровые среды); 2) (Si, Al)-O, Si-O, Al-OH (гидротермальные среды с минерализующими добавками). Илл. 4. Библ. 20 назв.

Гидротермальный эксперимент при моделировании структурных преобразований глин. Котов Н.В. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

На основании экспериментального изучения структурных и фазовых преобразований минералов группы каолинита, монтмориллонита, слоисто-ленточных силикатов при повышенных  $P-T-X$  параметрах рассмотрены дегидратационная и дегидратационно-ионная модели регионального эпигенеза осадочных отложений. Использование расчетных методов термодинамики позволило сопоставить эти модели в координатах  $P_{H_2O}-T$  и  $P_{H_2O}-T-\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$ . В итоге получены количественные диаграммы, позволяющие оценивать термодинамические параметры постдиagenетических преобразований пелитовых осадков в процессах, сходных с исследованными экспериментально. Илл. 4. Библ. 23 назв.

УДК 549.623.7.07

Синтез серпентиновых и хлоритовых минералов при повышенных температурах и давлениях. Соколова М.Ф. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Экспериментами в относительно "мягких" гидротермальных условиях ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ;  $P=200$  ат) показано, что равновесными продуктами изменения главнейших породообразующих минералов осадочных пород, глинистых минералов и полевых шпатов в магниевой среде являются серпентиновые минералы. Политипы формирующихся серпентиновых минералов определяются пропорциями кремния и алюминия в исходных минералах. Процесс преобразования алмосиликатов в серпентиновые минералы протекает либо непосредственно, либо с участием промежуточных метастабильных монтмориллонит-хлоритовых фаз. Формированию метастабильных продуктов благоприятствует высокое содержание кремния в исходных минералах и наличие в их составе и (или) в составе реакционных растворов катионов Na, Ca, K. Генетические связи между аутигенными хлоритами и серпентинами осадочных пород обратны тем, что установлены для хлоритов и серпентинов метаморфических пород. Илл. 1. Библ. 15 назв.

УДК 549.623.9.02

Эпигенетическая зональность и координационное положение Al в диоктаэдрических минералах глин. Томашенко А.Н., Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Проведено экспериментальное гидротермальное преобразование каолинита и Al-Si геля при повышенных  $T=450-500^{\circ}\text{C}$  и  $P=1000$  кг/см<sup>2</sup> в различных минерализованных растворах. Критерием направленности минералообразования может служить координированность Al в новообразуемых структурах, позволяющая с единых позиций рассматривать последовательное превращение фаз. Установлено, что ведущим фактором, контролирующим координацию Al в новообразованиях, является pH среды. В кислых растворах (pH=2-5) формируются силикаты Al<sup>VI</sup>: каолинит, пирофиллит, а в щелочных (pH=10) - каркасные алмосиликаты: нефелин, нозеан, канкринит, в которых Al находится в тетраэдрической координации. Специфика воздействия солевого состава растворов определяется изменением кислотно-щелочных свойств последних, что связано с гидролизом солей при повышенных температурах. Сопоставление результатов экспериментов с природными наблюдениями направленного изменения терригенных осадочных пород позволяет рассматривать степень координированности Al в качестве палеогидрохимического индикатора условий минералообразования. Илл. 2. Библ. 7 назв.

УДК 549.623.9:548

Процессы упорядоченности - разупорядоченности при прогрессивных трансформациях каолинита и монтмориллонита. Гойло Э.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Рассмотрены этапы экспериментальных трансформационных преобразований каолинита, монтмориллонита и бейделлита в слюды и смешанослойные фазы при  $P_{H_2O}=1000$  кг/см<sup>2</sup>;  $T=200-500^{\circ}\text{C}$ , за 3-70 часов с добавками хлоридов K, Na, Ca, Mg. Установлено, что стадийность данных твердофазовых переходов является следствием преемственности структурных особенностей исходного материала в новообразованиях и наиболее четко реализуется в последовательном изменении структурной упорядоченности реагирующих фаз: их смешанослойности, политипии, изоморфизме и прочих дефектных формах. Выявление и изу-

чение переходных рядов среди диоктаэдрических фаз, типичных для эпигенеза, начального метаморфизма и гидротермального изменения осадочных пород, дает важную информацию о механизмах и конкретных условиях протекающих реакций: активности среды, инертности структурного каркаса исходных фаз, температуре, давлении, интенсивности обмена с внешней средой и т.д. Табл. 1. Илл. 1. Библ. 22 назв.

УДК 549.514.51:549,01

Эволюция типоморфных особенностей обломочного кварца в постседиментационных процессах. Симанович И.М. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Для неизменной зрелой песчаной породы, состоящей из смеси кварцевых обломочных зерен различного генезиса, характерно неупорядоченное распределение типоморфных признаков кварца, но с некоторой тенденцией преобладания тех или иных признаков, в зависимости от специфики источников сноса. Этот набор типоморфных признаков сохраняется до стадии глубинного эпигенеза включительно. На стадии метакристаллизации развивается метаморфизм обломочного кварца, заключающийся в постепенной трансформации первичных типоморфных признаков; очень характерны вторичное дофинейское двойникование и пластическая деформация кварца. Следующая стадия (протометаморфизм) характеризуется прогрессирующим метаморфизмом обломочного кварца и развитием ряда бластосаммитовых структур — от начального рекристаллизационного до полного бластеза. Исчезают проявления пластической деформации и дофинейские двойники. В стадии полного метаморфизма завершается преобразование обломочного кварца. Для кварцевых песчаных пород характерны структуры полнобластические (гранобластовые) и собирательного бластеза. Табл. 1. Илл. 1. Библ. 11 назв.

УДК 549.67 (47+57)

Распространение цеолитов в вулканогенно-осадочных отложениях СССР и некоторые физические методы их изучения. Михайлов А.С., Власов В.В., Варфоломеева Е.К., Шляпкина Е.Н. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Цеолиты в осадочных и вулканогенно-осадочных комплексах на территории СССР имеют региональное распространение. Выделяются пять типов цеолитсодержащих пород: 1) осадочные породы морских эпиконтинентальных бассейнов в основном мелового и палеогенового возраста (цеолиты представлены клиноптилолитом и гейландитом); 2) цеолитизированные витрокластические пепловые туфы липаритового и дацитового состава (цеолиты представлены клиноптилолитом, морденитом, анальцимом, филлипситом, эрионитом, шабазитом); 3) ломонитовые песчаники; 4) цеолитсодержащие породы коры выветривания; 5) анальцимсодержащие осадочные породы, образовавшиеся в аридных условиях и связанные с красноцветными осадками.

Приводятся результаты химического, дифференциально-термического, рентгенографического и инфракрасноспектроскопического изучения цеолитизированных (клиноптилолитовых) туфов ряда месторождений СССР. Табл. 1. Илл. 5. Библ. 13 назв.

УДК 549.67:552.144

Особенности цеолитообразования в условиях современного гидротермального процесса. Петрова В.В. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Дается сравнительная характеристика особенностей цеолитовой минерализации, образованной при гидротермальном и диагенетическом процессах. Делается вывод, что породы, цеолитизированные при современном гидротермальном и диагенетическом процессах, нельзя объединять в одно понятие региональной цеолитовой минеральной фации. Табл. 1. Библ. 9 назв.

УДК 552.58:548.75

Структура и растворимость биогенного кремнезема. Плюснина И.И., Левитан М.А. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

В работе описаны методика и результаты исследования скелетов радиолярий, "стеклянных" губок и панцирей диатомовых водорослей методами инфракрасной спектроскопии и термического анализа. Полученные данные использованы для интерпретации результатов экспериментов по растворимости биогенного кремнезема. Табл. 1. Илл. 1. Библ. 17 назв.



Ксонотлит из офиолитового комплекса Северного Сахалина. Юркова Р.М., Дмитрик А.К., Соколова А.Л. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Результаты детального структурно-минералогического исследования образцов ксонотлита Северного Сахалина в сочетании с литературными данными позволили сделать вывод о возможности использования этого минерала в качестве индикатора условий формирования вмещающих пород и комплексов. Табл. 2. Библ. 13 назв.

УДК 621.385.833:553.911

Электронно-микроскопическое изучение процесса графитизации органических веществ. Хаджи И.П., Горохов С.С. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Экспериментальными работами показано, что на графитизацию органических веществ, кроме температуры, активное воздействие оказывает давление. Согласно анализу данных дифрактограммы и электронной микроскопии при давлении в 15 катм выборочная графитизация современных растительных остатков отмечается в опытах продолжительностью 15 минут при температуре 875°C. Полная их графитизация происходит при повышении температуры до 1450°C при сохранении остальных параметров опытов. Образующиеся кристаллы графита сравнимы с кристаллами графита из древних толщ Урала, метаморфизованных в условиях зеленосланцевой и амфиболовой фаций метаморфизма. Илл. 1. Библ. 9 назв. Фототабл. 3.

УДК 549.1:53

Новый подход в минералогических исследованиях зернистых или пластинчатых "мономинеральных" образцов. Кац М.Я. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

На примере исследования как каркасных, так и слоистых минералов показано, что все природные мономинеральные образцы гетерогенны, и поэтому наиболее перспективно образцы горных пород исследовать по схеме: порода – мономинеральные фракции, выделенные из породы, – разные типы зерен, выделенные из мономинеральных фракций. Илл. 5. Библ. 18 назв.

УДК 549.1:53:549.514.53

Использование комплекса некоторых физических методов для выяснения генезиса силицитов. Сеяковский Ю.Н. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Приведены результаты комплексного изучения аутигенного кремнезема литологических разновидностей (глобулярных, кристаллических и др.) биогенных, криобиогенных и криптогенных силицитов платформенных формаций юго-запада Европейской части СССР и других регионов, полученные на основании использования новейших физических и минералогических методов исследований (дифрактометрия, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия и т.д.) с привлечением имеющихся в литературе данных масс-спектрометрического определения изотопного состава кислорода. Рассмотрены структурные особенности, генетическая природа и эволюция аутигенного кремнезема. Охарактеризованы метастабильные фазы кремнезема – опал, опал-кristобалит-I опал-кristобалит-II и низкотемпературный кристобалит осадочного происхождения. Прослежено развитие этих форм кремнезема в разрезе осадочного чехла Восточно-Европейской платформы и Предкарпатского прогиба и выделены в пределах верхней части зоны катагенеза три подзоны: опаловая, опал-кristобалитовая и кристобалитовая. Илл. 1. Библ. 24 назв.

УДК 548.3:549.753.11:543.422.24

Кристаллохимические особенности минералов группы апатита по данным инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. Кнубовец Р.Г., Кисловский Л.Д. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Обнаружено существование водородных связей  $\text{OH} \dots$  и  $\text{OH} \dots \text{O}$  вдоль гексагональной оси апатита. Резкое увеличение интенсивности валентных колебаний гидроксильных групп, уменьшение частоты этих колебаний, появление дополнительных либрационных колебаний  $\text{OH}$ -групп – таковы признаки наличия водородной связи в апатите по данным ИК-спектроскопии. Методом протонного магнитного резонанса установлено, что при замещении фтора на гидроксильную группу в апатите последняя не занимает позиции фтора, а

смещается вдоль гексагональной оси кристалла, образуя пары F-H с расстоянием, равным  $2,01\text{ \AA}$ . Впервые обнаружен эффект влияния водородной связи на химический сдвиг ЯМР  $F^{19}$ . Образование водородной связи в апатите в два раза уменьшает анизотропию химического сдвига ЯМР  $F^{19}$ . Показано, что водородная связь в апатите образуется только в условиях высоких температур и давлений. Это позволяет методом ИК-спектроскопии различать высоко- и низкотемпературные минералы группы апатита. Илл. 6.

УДК 552.551:621.385.833

Об изучении туфогенных пород под электронным микроскопом методом реплик. Дмитрик А.Л., Копорулин В.И., Серебрянникова Н.Д. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Образцы глинизированных и цеолитизированных туфов изучались методом реплик под электронным микроскопом. Глинистый материал в породах представлен монтмориллонитом или смешанослойными минералами ряда гидрослюда - монтмориллонит, цеолит-клиноптилолитом. Выявлены резкие различия микроструктуры поверхности скола для глинистого материала и цеолита. Для первого характерна мелкообломочная беспорядочная структура, а для клиноптилолита - крупноблочная удлиненно-призматическая, раковистая или пористо-губчатая. Метод может быть применен для изучения туфогенных пород и выяснения соотношения слагающих их компонентов. Табл. 1. Илл. 1. Библ. 4 назв. Фототабл. 2.

УДК 543.422.24:549.514.51

Применение ИК-спектроскопии и ЭПР к изучению геохимических особенностей формирования кристаллов кварца. Комов И.Л., Хетчиков Л.Н., Цинобер Л.И., Самойлович М.И. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Проведено систематическое изучение инфракрасных спектров поглощения, а также распределение структурной примеси алюминия по данным ЭПР в кристаллах кварца из различных хрусталеносных провинций СССР. Разработана рациональная методика обобщения результатов измерения ИК-полос поглощения. Установлена четкая зависимость изменения ИК-спектров и спектров ЭПР в кварце от температуры формирования, скорости роста, кислотности - щелочности среды минералообразования. Табл. 3. Илл. 1. Библ. 6 назв.

УДК 549.1:53

Реперы плотности. Кац М.Я., Рассказов А.А., Долгопольская Е.Ф., "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Разработана методика изготовления и калибровки реперов плотности из различных марок оптического стекла. Установлено, что для получения необходимых комплектов реперов при решении определенных задач наиболее перспективно использовать не просто серию разных марок оптических стекол, но и разные варки одних и тех же марок стекол. Калибровка реперов проводилась либо методом гидростатического взвешивания, либо в гравитационной градиентной трубке посредством сопоставления реперов. Изготовление комплектов реперов плотности с равномерной шкалой требует предварительного решения некоторых методических вопросов, связанных с технологией варки оптических стекол с заданной плотностью. Табл. 4. Илл. 4. Библ. 7 назв.

УДК 552.579:535.377

Об изучении эффекта термовысвечивания ископаемых смол. Савкевич С.С., Шейнерман Н.А., Муратов И.Г., Попкова Т.Н. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

С помощью установки УТЛ-1 впервые выявлено наличие эффекта термовысвечивания у янтаря и янтареподобных ископаемых смол (румэнита, шрауфита, геданита и др.). Люминесценция более древних смол оказалась слабее, чем у молодых. Изучение влияния степени измельчения на интенсивность свечения показало, что люминесценция более измельченных образцов сильнее (выше интенсивность, но ниже температура максимума свечения), чем менее измельченных. Установлено, что окисленные янтареподобные ископаемые смолы с содержанием кислорода около 20% (по разности) не дают эффекта термовысвечивания. Показана специфическая природа термовысвечивания янтареподобных ископаемых смол, которая может быть отнесена за счет хемилюминесценции при термоокислительной деструкции изученных объектов. Полученные "кривые свечения" различных видов ископаемых смол, особенно в пределах переходного ряда геданит - сукцинит и для ископаемых смол Арктики могут с успехом привлекаться для их диагностики. Илл. 3. Библ. 5 назв.

Экспериментальное изучение механизма диффузионного переноса при твердофазных реакциях синтеза сложных окислов. Ткаченко Е.В., Райтбурд Ц.М., Жуковский В.М. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Дана сравнительная оценка коэффициента самодиффузии и эффективных коэффициентов диффузии ионов, которые обеспечивают синтез сложных окислов за счет взаимодействия в твердой фазе (на примере твердофазного синтеза повеллита  $\text{CaMoO}_4$  из  $\text{MoO}_3$  и  $\text{CaO/CaCO}_3$ ). Изучалась зависимость эффективных коэффициентов диффузии и энергии активации от температуры (550–800°C) и давления кислорода над исходными поликристаллическими образцами (от  $10^{-3}$  до атмосферного). Показано, что в ряду монокристалл – заранее синтезированный и спеченный поликристалл – продукт реакции в процессе взаимодействия (реакционная диффузия) величина эффективных коэффициентов диффузии увеличивается на пять порядков. Коэффициенты диффузии заметно зависят от парциального давления кислорода над исходными поликристаллическими образцами. Табл. 4. Илл. 4. Библ. 23 назв.

УДК 549.1:54:552.543

Экспериментальные исследования по синтезу карбонатов из углекисло-хлоридных растворов и их применение к разработке теории доломитообразования. Казанский Ю.П. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Экспериментальные исследования, выполненные различными авторами по синтезу доломита (протодоломита) из углекисло-хлоридных растворов, свидетельствуют о ведущей роли в этом процессе карбонатной щелочности и рН, отношения кальция к магнезию и солёности. Применяя эти данные к геологической истории карбонатонакопления, можно назвать два основных типа доломитовых осадков: 1) образования протерозойских морей "нормальной" солёности с отношениями кальция и магнезия, близкими к единице; 2) фанерозойские эвапоритовые доломиты, сформировавшиеся во внутриконтинентальных морях и заливах с повышенной солёностью и преобладанием магнезия над кальцием. Табл. 1. Библ. 16 назв.

УДК 549.1:53

Экспериментальное исследование процессов "вызревания" кварцевого песка при разрушении. Кац М.Я., Кац М.М., Рассказов А.А., Долгопольская Е.Ф. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы". М., "Наука", 1975 г.

Приводятся результаты исследования изменения плотностных свойств кварцевого песка в процессе его разрушения. Предварительно выделенные на гравитационной градиентной трубке различные плотностные фракции с интервалом  $\sim 0,005 \text{ г/см}^3$  по шкале плотности  $2,610\text{--}2,650 \text{ г/см}^3$  кварцевого песка с размером частиц  $0,2\text{--}0,31 \text{ мм}$  подвергались механическому или химическому разрушению. Каждая из размерных фракций анализировалась по плотностным свойствам на гравитационной градиентной трубке. Из результатов экспериментов рассчитаны матрицы коэффициентов, характеризующие в первом приближении динамику процесса изменения размерно-плотностных свойств кварцевого песка при механическом и химическом разрушении, а также показано, что в результате разрушения плотностные свойства кварцевых зёрен приближаются к оптически чистому кварцу, в чем и состоит процесс "вызревания" кварцевого песка. Табл. 7. Илл. 4. Библ. 5 назв.

#### КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Утверждено к печати Межведомственным литологическим комитетом

Редактор Т.Ю. Маренина. Редактор издательства Н.М. Митяшова  
Художественный редактор В.А. Чернышов. Технический редактор Н.А. Посканная

Подписано к печати 25/VII-1975 г. Т – 10985. Усл.печ.л. 25,6 + 1,4 вкл. Уч.-изд.л. 27,6.  
Формат 70 x 108 1/16. Бумага офсетная № 1. Тираж 1250 экз. Тип. зак. 279  
Цена 2 р. 76 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
1-я типография издательства "Наука". 199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12