

ЭПИГЕНЕЗ

и его

минеральные
индикаторы

EPIGENESIS and its mineral Indicators

Transactions, vol. 221

Publishing Office · Nauka ·
Moscow 1971

ЭПИГЕНЕЗ и его минеральные индикаторы

Труды, вып. 221

Издательство · Наука ·

Москва 1971

Сборник посвящен одной из актуальных проблем современной литологии — изучению преобразования минерального состава осадочных пород на разных стадиях их формирования и постседиментационного изменения. Рассмотрены основные аспекты развития учения об эпигенезе за последние годы, разобраны области практического использования явлений эпигенетических изменений пород для решения ряда задач рудной и нефтяной геологии. Специальное внимание уделено изучению кристаллохимии глинистых минералов, а также применению методов экспериментального и математического моделирования для исследования особенностей изменения некоторых породообразующих компонентов (глинистых минералов, кварца), способных играть роль индикаторов стадий осадочного породообразования.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

академик *А. В. Пейве* (главный редактор), академик *В. В. Меннер*,
Т. Г. Павлова, П. П. Тимофеев

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

А. Г. Коссовская

EDITORIAL BOARD:

Academician *A. V. Peive* (Editor-in-chief),
Academician *V. V. Menner, T. G. Pavlova, P. P. Timofeev*

RESPONSIBLE EDITOR

A. G. Kossovskaya

ПРЕДИСЛОВИЕ

В течение последнего десятилетия изучение минералогического состава осадочных пород претерпело глубокие изменения, что привело к оформлению и интенсивному развитию новой самостоятельной ветви литологии: генетической минералогии осадочных образований. Как известно, до недавнего времени изучение процессов формирования минерального состава терригенных пород ограничивалось стадией седиментогенеза и диагенеза и заключалось в выяснении источников обломочного материала, путей его транспортировки и фациальных условий отложения. За последние годы круг исследуемых явлений существенно расширился, и одной из важнейших проблем осадочной минералогии стало изучение процессов формирования и видоизменения минерального состава осадочных пород не только в период диагенеза, но и в течение длительной стадии эпигенеза в условиях постепенно повышающихся температур и давлений, вплоть до перехода осадочных пород в метаморфические образования. Расширение сферы исследуемых явлений потребовало нового методического и методологического подхода, основные положения которого заключаются в следующем.

Объектами исследования сделались главные компоненты, слагающие породу, способные охарактеризовать с наибольшей полнотой ее состав и генезис. Это, во-первых, обломочные пороодообразующие минералы — кварц и полевые шпаты, из которых первый представляет наиболее распространенный и наименее изученный минерал песчаных пород; во-вторых, глинистые минералы, служащие как бы промежуточным звеном между обломочными минералами (по их наиболее распространенному первичному происхождению) и аутигенными образованиями (по их способности глубоко трансформироваться и служить индикаторами физико-химических условий различных геологических обстановок); в-третьих, аутигенные минералы, которые наряду с тонкодисперсными слоистыми силикатами являются чуткими индикаторами обстановок формирования и изменения осадочных пород.

Изучение отдельных минералов, минеральных видов и даже минеральных групп не рассматривается как самоцель (что составляет недостаток многих работ так называемой классической минералогии), а представляет средство раскрытия отдельных черт и этапов формирования породы. Задача исследователя заключается в том, чтобы проследить и понять историю появления, существования и изменения определенного минерала или группы минералов в связи и на фоне других составляющих компонентов породы. Этот подход, получивший название метода стади-

альных парагенетических минеральных ассоциаций, ставит себе целью установить генетические связи обломочных, трансформированных и новообразованных компонентов, возникших на разных стадиях формирования пород, начиная от разрушения источников сноса и кончая глубокими постседиментационными изменениями.

На базе данного метода появилась возможность подойти к проблеме основных типов минеральных парагенезов терригенных накоплений и связанных с ними полезных ископаемых. Цель проблемы — установить определенные закономерности в сочетаниях основных петрографических семейств песчаных пород (граувакк, аркоз, олигомиктовых песчаников и др.) с сопровождающими их характерными минералогическими ассоциациями глин в главнейших типах терригенных формаций разных климатических и тектонических зон (например, угленосных и красноцветных формациях платформ и прогибов) или в формациях, содержащих разные полезные ископаемые (формации меденосные, хромоносные, фосфатоносные и др.).

Выявление основных типов минеральных парагенезов терригенных пород и изучение их постепенного преобразования в метаморфические образования воплощаются в фациях регионального эпигенеза, выявление и изучение которых позволяет проследить путь переработки основных петрографических типов терригенных накоплений в родственные им по валовому химическому составу метаморфические комплексы.

По существу, исследование и установление главнейших минеральных семейств терригенных пород и особенностей их перехода в метаморфические породы составляют единую общую проблему осадочной минералогии — установление закономерностей формирования минерального состава верхней осадочной оболочки литосферы.

Помимо теоретической значимости, данная проблема имеет первостепенное практическое значение для понимания генезиса многих полезных ископаемых. Особенно большое значение приобрели работы по изучению эпигенетических преобразований осадочных пород в нефтяной геологии. Целый ряд задач, связанных с прогнозированием, поисками и разведкой нефтяных месторождений, особенно в последние годы на крупнейших нефтяных месторождениях Западно-Сибирской низменности, разрешаются непосредственным исследованием характера вещественного состава и уровней эпигенетической переработки пород нефтемещающих отложений.

Совершенно естественно, что широкий круг вопросов и задач осадочной минералогии потребовал нового подхода к изучению минералов, служащих «документами», фиксирующими различные стороны осадочного процесса. Оказалось чрезвычайно важным найти определенные минеральные индикаторы, способные отчетливо характеризовать как главнейшие типы физико-химических обстановок зоны осадкообразования, так и разные термодинамические условия определенных ступеней эпигенеза. К собиранию материала по минералам, формирование или преобразование которых достаточно выразительно иллюстрирует тот или иной процесс, можно было подойти с разных позиций. В одном случае — простое количественное накопление эмпирических примеров, во втором — осмысливание на кристаллохимическом уровне сути происходящих явлений, основанное, правда, также на уже достаточно хорошо известных «региональных» фактах. Второй путь, по которому, в основном, авторы попытались построить работы, сконцентрированные в настоящем сборнике, хотя и более сложен, но, несомненно, и более рационален. Раскрытие механизма явления позволяет оценить его универсальность, наметить вероятные пределы отклонений, а следовательно, объективно рассмотреть

возможность использования для уверенного идентифицирования определенных условий или стадий осадочных процессов.

Естественно, что изучение минералов под этим углом зрения потребовало широкого привлечения современных методов физических исследований, в частности, детального кристаллохимического анализа, прецизионного изучения физических констант минералов и экспериментального моделирования, которые позволяют в определенных количественных показателях охарактеризовать динамику преобразования различных минералов при разных типах осадочных процессов. В свою очередь, при анализе полученных результатов большое значение приобрели методы математической машинной обработки моделирования.

В публикуемом сборнике сведены работы последних лет лаборатории осадочной минералогии ГИНа АН СССР, объединенные единством научной тематики и методического подхода. Общей проблемой являются вопросы формирования и преобразования осадочных минералов на разных стадиях осадочного процесса.

В первой статье (А. Г. Коссовская, В. Д. Шутов) подведены основные итоги исследований по проблеме эпигенеза и намечены пути дальнейшего развития этого направления. Подчеркнуто, что один из наиболее важных разделов проблемы эпигенеза — разработка вопроса о парагенетических минеральных ассоциациях обломочных компонентов песчаных пород и связанных с ними минералах глин в основных петрографических группах терригенных пород. В качестве иллюстрации работ такого плана приводятся материалы по особенностям состава ассоциаций глинистых минералов, формирующихся в резко различных климатических условиях при первично однотипном петрографическом характере обломочного материала (см. статью А. Г. Коссовской, В. А. Дрица, Г. Н. Соколовой в настоящем сборнике).

Очень большое внимание в сборнике уделено проблеме минеральных индикаторов различных стадий осадочного процесса. Ряд работ посвящен особенностям слоистых силикатов, способных, как известно, особенно чутко фиксировать характерные черты обстановок осадкообразования и уровней эпигенеза. Наиболее широко освещены гидрослюд.

В работе В. Д. Шутова, В. А. Дрица и Б. А. Сахарова детально изучен процесс преобразования монтмориллонита в гидрослюду. Для выяснения специфики перехода монтмориллонита в гидрослюду был применен метод Фурье — преобразований, — позволивший установить динамику стадийных превращений минерала на кристаллохимическом уровне. Впервые такой сложный анализ проведен не для одного минерала, а для целой серии образцов, представляющих собой генетический ряд последовательного стадийного перехода одного минерала в другой. В. И. Муравьеву удалось экспериментально промоделировать этот процесс в лабораторных условиях (см. статью В. И. Муравьева и Б. А. Сахарова).

В названных статьях широко применены методы математической статистики, позволившие вскрыть вероятностно-статистическую картину кристаллохимических преобразований монтмориллонита при гидрослюдизации и предложить теоретическую модель этого явления, имеющего чрезвычайно широкое распространение при процессах эпигенетического преобразования пород.

В статьях В. А. Дрица с соавторами приводятся новые материалы по характеристике общих закономерностей кристаллохимического строения слюд, особенно их триоктаэдрических разностей. Установлены основные правила, которым подчиняются реальные структуры слюд, что позволяет строить структурные модели триоктаэдрических слюд только по данным параметров ячейки и их составу.

Серия работ по гидрослюдам заканчивается статьей, где на основе обобщения литературных и собственных материалов предлагается схема

генетической и кристаллохимической типизации гидрослюд осадочных пород (А. Г. Коссовская, В. А. Дриц).

Большое внимание уделено гидрослюдам отнюдь не случайно. Гидрослюды являются самым распространенным высокодисперсным минералом осадочных пород, возникающим различными путями на разных стадиях осадочного процесса. Знание их истории — важное звено в разработке общих вопросов теории осадочного минералообразования. Помимо гидрослюд, «универсальным» минералом эпигенеза является хлорит. Особенности кристаллохимического поведения этого минерала в условиях нарастающих температур и давлений рассмотрены в работе В. И. Муравьева и А. Л. Салынь.

Для характеристики поведения в осадочных процессах минералов с каркасными структурами были выбраны два наиболее распространенных пороодообразующих компонента: кварц — абсолютно преобладающий минерал обломочного материала осадочных пород и карбонаты — наиболее широко распространенные аутигенные образования. В публикуемых статьях приводятся первые результаты изучения истории этих минералов.

При изучении обломочного кварца одним из первых этапов является его типизация и выяснение поведения на начальных стадиях осадочного процесса, т. е. при седиментогенезе. М. Я. Кацем проведено экспериментальное и математическое моделирование процесса «вызревания» кварца в седиментогенезе, выявленное первоначально на природных объектах и выражающееся в изменении плотностных характеристик минерала с отчетливо выраженной тенденцией возрастания содержания оптически чистых зерен. Полученные данные представляют очень большие новые возможности для генетических реконструкций при изучении мономинерально-кварцевых и олигомиктовых терригенных пород платформенных областей.

При изучении карбонатов, играющих роль цемента в терригенных породах, В. И. Муравьеву удалось дать ряд химико-минералогических и структурных параметров, позволяющих различать карбонатные цементы стадии диагенеза — начального эпигенеза и глубинного эпигенеза. Таким образом, этот чрезвычайно широко распространенный минерал делается важным индикатором стадий минералообразования.

В статье, заключающей сборник, приводятся материалы, иллюстрирующие возможности изучения эпигенетических преобразований для решения задач нефтяной геологии, в частности, установления времени формирования нефтяных залежей. При этом рассматриваются акцессорные минералы как наиболее доступные изучению компоненты и достаточно выразительные индикаторы процесса.

Материалы, помещенные в настоящем сборнике, далеко, конечно, не исчерпывают всех направлений исследований, связанных с проблемой эпигенеза. Тем не менее нам кажется, что они дают материал, который представляет не только новую информацию, но может рассматриваться и как некоторый «ключ» к постановке работ, создающих как частные, так и общие модели различных сторон процесса формирования и преобразования осадочных пород.

А. Г. Коссовская

ПРОБЛЕМА ЭПИГЕНЕЗА

А. Г. КОССОВСКАЯ, В. Д. ШУТОВ

Проблема стадий осадочного породообразования — одна из новых проблем литологии. В настоящей статье мы не будем останавливаться на рассмотрении стадии осадконакопления или литогенеза, а сконцентрируем внимание на стадиях постседиментационного существования и изменения пород, охватывающих огромный период их бытия вплоть до перехода в метаморфические образования.

Проблема стадий эпигенетического преобразования осадочных пород получила широкое развитие за последние 10—15 лет главным образом в работах советских литологов. Хотя впервые на явление зональности в изменении вулканогенных пород Новой Зеландии обратил внимание Кумс (Coombs, 1954), в исследованиях зарубежных исследователей эта проблема развивалась сравнительно мало и только в последние годы стала привлекать все большее и большее внимание (Coombs a. oth., 1959; Pecham, Crook, 1960; Taylor, 1964; Fairbridge, 1967 г.; Larsen, Chilingar, 1967).

Интерес к данной проблеме не удивителен. Если в классической петрографии взаимопереходы изверженных и метаморфических пород служили объектами исследования в течение многих десятилетий, то особенности преобразования осадочных пород в метаморфические оставались, по существу, белым пятном.

Не менее значима проблема эпигенеза для решения многих практических задач, связанных с поисками и разведкой нефти и ряда рудных ископаемых.

К настоящему времени в исследовании эпигенеза накоплен огромный фактический материал, обобщить который в данной статье можно только в самой сжатой форме. Поэтому статья построена таким образом, чтобы: а) изложить основные полученные итоги, б) наметить области, которые наиболее важны и перспективны для дальнейших исследований. Несколько слов будет посвящено вопросу терминологии и номенклатуре, в которой царит сейчас порядочная путаница.

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭПИГЕНЕЗА

Эпигенетическая зональность

В изменении осадочных терригенных пород региональная зональность была впервые установлена в мощном разрезе мезозойских и палеозойских пород Верхоянской геосинклинали и Вилюйской впадины в 1955 г. (Коссовская, Шутов, 1955; Коссовская и др., 1960 г.; Коссовская, 1962). Выделенные зоны были охарактеризованы определенными структурно-минералогическими признаками, физико-механическими свойствами по-

род и степени переработки углей. Каждая из последующих зон соответствовала большему уровню погружений и интенсивности дислокаций, что позволило картировать зоны в пределах изучаемой территории. Самая нижняя зона, породы которой были отнесены к фации зеленых сланцев — низшей фации регионального метаморфизма, — развита в области наиболее интенсивных дислокаций наиболее древних пород Верхоянского хребта.

Зональность направленного изменения осадочных пород мощных терригенных толщ оказалась настолько отчетливой и выразительной, что в короткий промежуток времени зоны эпигенеза были установлены рядом исследователей среди отложений различного возраста в разных тектонических областях: в Донбассе, Днепровско-Донецкой впадине, Западно-Сибирской низменности, Русской платформе, Таймыре, Памире и ряде других регионов (Головенко, 1957; Логвиненко, 1957; Копелиович, 1958; Величко, 1958; Перолио, 1961; Бабадаглы, 1962; Муравьев, 1962; Шутов, 1962).

Широкая геологическая распространенность этого явления позволила назвать его региональным эпигенезом, по аналогии с региональным метаморфизмом, а зонам придать значение стадий, отражающих определенные этапы процесса перехода осадочных пород в метаморфические. Отдельные работы по уточнению границ зон и детализации свойственных им признаков, например большая интенсивность структурно-минералогических преобразований на контактах песчаных пластов по сравнению с их центральной частью, лучшая раскристаллизация и некоторое опережение преобразования глинистых минералов в цементе песчаников по сравнению с глинами (Копорулин, 1962; Перолио, 1967; Прозорович, 1968), не изменили общей картины и направленности процесса формирования эпигенетической зональности.

Наиболее актуальной задачей современных исследований в данном направлении должно считать изучение связей зон регионального эпигенеза с подземными водами. Региональная гидрохимическая зональность подземных вод с последовательно нарастающей минерализацией и переходом от гидрокарбонатных к сульфатным и, наконец, хлоридным растворам, широко известная по работам гидрогеологов (Афанасьев, 1956; Самойлов, Соколов, 1957; Щербаков, 1968 и др.), пока недостаточно увязана с направленностью минералогических преобразований. Здесь существует еще широкое поле совместных исследований гидрохимиков и минералогов, которые помогут не только фиксировать определенные эмпирические закономерности установленных минеральных парагенезов, сменяющих друг друга на известных термодинамических уровнях, но и понять сущность или механизм идущих процессов минералообразования.

Механизм процессов эпигенетической переработки пород

В этом направлении много было сделано А. В. Копелиовичем, отмечавшим сложность и малоразработанность проблемы взаимодействия вода — минерал. В работах А. В. Копелиовича (1965) была подчеркнута огромная роль при эпигенетических процессах в зоне застойных вод явлений диффузии и показано, что с зоны глубинного эпигенеза и ниже процессы минералообразования протекают в системах, близких к закрытым. Отсутствие вноса и выноса вещества в зоне глубинного эпигенеза убедительно иллюстрируется близостью минеральных новообразований в породах и секущих микротрещинах.

Исключительный интерес представляет применение А. В. Копелиовичем представлений (Самойлов, 1957) о структуре водных растворов к процессам преобразования кристаллических решеток минералов. К со-

жалению, эта интереснейшая область находит пока мало продолжателей, хотя совершенно очевидно, что особенно важное значение это направление может приобрести для изучения эпигенетических процессов возникновения рудных концентраций.

ИНДИКАТОРЫ ЭПИГЕНЕЗА И ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛОВ

Возвращаясь к проблеме зональности, необходимо остановиться на важном и специальном разделе всей проблемы в целом — на исследовании поведения отдельных компонентов терригенных пород, в которых наиболее ярко проявляются основные черты преобразования вещества на разных стадиях процесса. Иными словами на эволюции минералов, которые могут служить в ряде случаев надежными индикаторами стадий эпигенеза.

Глинистые минералы

В ряду индикаторов стадий эпигенеза глинистые минералы занимают совершенно особое место. Сходный мотив кристаллохимической структуры, широкая способность к изоморфным замещениям и легкость перестройки кристаллической решетки делают глинистые минералы и родственные им слоистые силикаты важнейшими и универсальными индикаторами (поскольку глинистые минералы встречаются во всех терригенных толщах) стадий эпигенетического преобразования осадочных пород. К настоящему времени накоплен уже довольно большой материал по истории преобразований отдельных минеральных видов в условиях постепенно повышающихся температур и давлений.

Хорошо известен ряд и соответствующие термодинамические уровни преобразования каолинита в диккит и в зависимости от дальнейших условий эпигенеза в накрит в случае дислокационного эпигенеза или в пиррофиллит в случае регионального эпигенеза с соответствующим возрастанием температуры (Шутов, Долматова, 1961; Шутов и др., 1966).

Многое уяснено в ряду эпигенетического преобразования триоктаэдрических слюд (Коссовская и др., 1963). Накоплено много фактических данных о переходе монтмориллонита в гидрослюда, а в последних работах установлен механизм этого перехода, осуществляющийся через гамму смешанно-слоистых минералов (см. статьи Шутова, Дрица, Сахарова и Муравьева, Сахарова в настоящем сборнике).

В несколько меньшей степени изучена эволюция в эпигенезе хлоритов. Этот пробел в известной степени заполнен Г. В. Карповой (1967), установившей направленность изменения хлоритов от 7А и 14А железистых хлоритов, свойственных зоне начального эпигенеза, к 14А преимущественно магниезальным хлоритам, среди которых также установлено два стадийно сменяющих друг друга политипа. Механизм кристаллохимического преобразования хлорита в эпигенезе излагается также в последней работе В. И. Муравьева и А. Л. Салынь в настоящем сборнике.

Вопрос, который делается наиболее актуальным на современном уровне изучения стадий эпигенетического преобразования глинистых минералов, заключается в изучении механизма изменения и перехода одного минерального вида в другой и выяснении, является ли он стадийным и постепенным или дискретным, связанным с явлениями перекристаллизации.

Создается впечатление, что существуют оба вида трансформации, задача состоит в том, чтобы установить, для каких минералов и на каких стадиях преобладает тот или другой тип.

Важным индикатором этапов эпигенетической переработки пород является органическое вещество, которое, как правило, тесно коррелируется с изменением слоистых силикатов, а в определенных типах пород и с видоизменениями структуры и состава многоводных каркасных силикатов типа цеолитов.

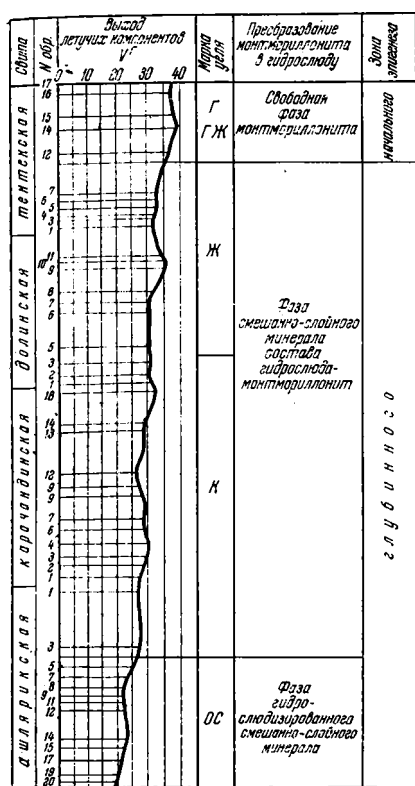
Сопоставления степени метаморфизованности углей различных марок с ассоциациями глинистых минералов, характерными для различных зон регионального эпигенеза, проводили уже давно и во многих регионах. Обращалось внимание на то, что органическое вещество более чувствительно и более тонко отмечает изменения термодинамических условий, чем глинистые минералы, которые как бы более грубо фиксируют отдельные уровни эпигенеза. Однако более прецезионное изучение глинистых минералов, и в частности смешанно-слоистых образований, показало, что изменения последних соизмеримы с этапами преобразования органики. Для иллюстрации этого обратимся к характеристике изменений наиболее чувствительных глинистых образований в разрезах угленосных формаций Карагандинского и Печорского бассейнов (Коссовская, Шутов, 1961).

Петрографический состав пород обеих формаций близок, и те и другие относятся к семейству типичных граувакк с обилием в верхних частях разреза монтмориллонита как в составе цемента песчаников, так и в глинах. В Карагандинском бассейне на Чурбай-Нурынском участке марки углей изменяются в пределах от газовых до коксующихся и ОС с выходом летучих от 38 до 18% (фиг. 1); в Печорском от газовых до «тощих» и «полуантрацитов» с выходом летучих от 35 до 6% (фиг. 2). Оба разреза имеют примерно одинаковую мощность около 4000 м, и более глубокая эпигенетическая измененность пород Печорского бассейна связана с непосредственным примыканием месторождения Сырь-Яга, по которому был изучен разрез, к складчатому Уралу. Как следствие этого породы оказались более интенсивно дислоцированными, особенно в нижних слоях угленосной формации.

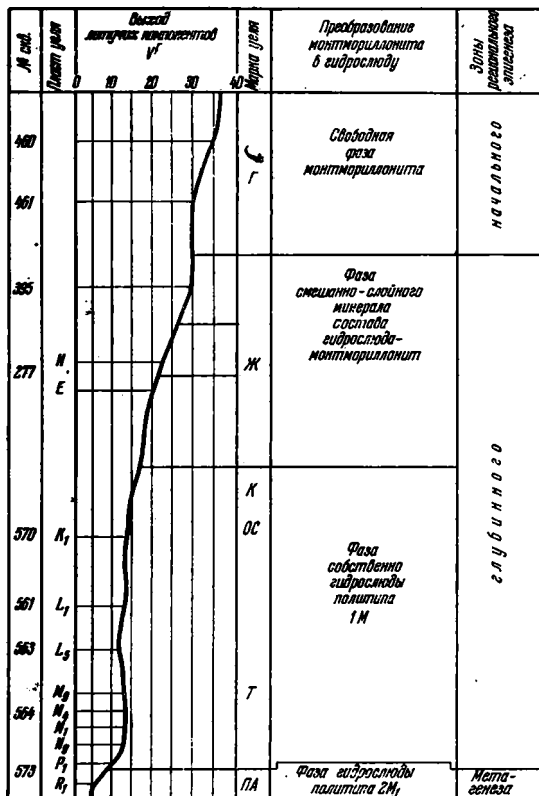
Монтмориллонит в качестве самостоятельной фазы присутствует как в цементе песчаников, так и в составе глин обоих разрезов в зоне с газовыми углями с выходом летучих 30—35%. Мощной зоне с жирными и коксующимися углями соответствует фаза смешанно-слоистых минералов гидрослюда — монтмориллонит с содержанием разбухающих слоев до 50—20%, наконец, тощим углям с выходом летучих 18—10% соответствует зона собственно гидрослюда 1М; в самых низах разреза, где появляются угли типа полуантрацитов с выходом летучих менее 6%, появляются слюды 2М₁.

Очень подробно постепенное изменение полиморфных модификаций гидрослюдов с постепенно меняющимся соотношением содержания слюды типа 1М и 2М по мере нарастания метаморфизма углей прослежены Г. В. Карповой (1967) на примере угленосной формации Днепровско-Донецкой впадины и Донбасса.

Интересно обратить внимание еще на одно обстоятельство. П. П. Тимофеев и Л. И. Боголюбова (1966) показали, что степень метаморфизованности органического вещества тоже не является строго выраженной константой. Эта величина колеблется в определенных пределах и зависит от первичного состава углефицированного вещества и фациальных обстановок, в которых шло формирование угля. Этими авторами предложен метод, позволяющий судить о степени метаморфизованности органики (даже в тех случаях, когда нет пластов угля) по растительным остаткам, заключенным в терригенных породах. Определение углерода в растительных остатках, заключенных в песчаниках, алевролитах и гли-



Фиг. 1. Метаморфизм углей Карагандинского бассейна и его корреляция с изменением характера разбухающих глинистых минералов



Фиг. 2. Метаморфизм углей Печорского бассейна и его корреляция с изменением характера разбухающих глинистых минералов

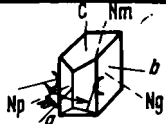
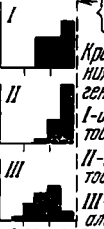
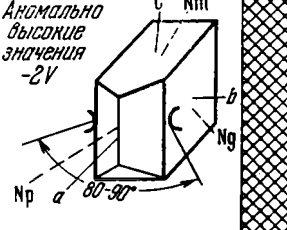
нах, показывает постепенное нарастание его содержания по мере увеличения тонкозернистости пород. Этот метод открывает широкие возможности использования органических остатков как индикаторов степени регионального эпигенеза не только в угленосных формациях, но и в более широком диапазоне терригенных формаций гумидного климата.

Цеолиты

Чуткими индикаторами степеней регионального эпигенеза могут служить также многоводные каркасные силикаты типа цеолитов (правда, последние в осадочных породах встречаются не столь часто). В работе А. С. Запорожцевой и соавторов (1963) показана четкая зависимость между составом цеолитов в меловых и юрских отложениях северного Приверхоянья и составом углей: в платформенной зоне с бурыми и длиннопламенными углями присутствуют гейландит и эпидесмин, в промежуточной зоне с длиннопламенными углями — десмин, в пригеосинклинальной с газовыми и жирными углями — ломонтит и, наконец, в верхнеюрских породах — сколецит. Таким образом, в цеолитах прослежен непрерывный ряд изменений кристаллохимической структуры, выражающейся, в частности, в постепенном возрастании удельного веса, уменьшении содержания воды и кремнезема.

Аутигенные породообразующие минералы, такие как, например, полевые шпаты и кварц, также могут служить индикаторами термодинамических обстановок формирования минерального парагенеза пород. Однако того непрерывного стадийного ряда преобразований, который дают глинистые минералы, органическое вещество и цеолиты, они не образуют. Поэтому три перечисленных выше компонента, и особенно глинистые минералы, могут рассматриваться как наиболее универсальные индикаторы стадий регионального эпигенеза.

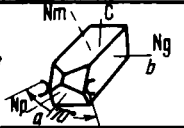
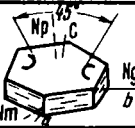
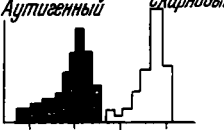
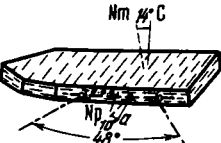
Выявление специфики физических констант, кристаллохимической структуры и морфологии низкотемпературных минералов по сравнению с их высокотемпературными аналогами тем не менее представляет суще-

Свойства аутигенных минералов	Кварц Ng C 	Альбит C Nm Ng 
Габитус	Характерны различные структурные дериваты, связанные с конкретными условиями роста и изменяющая кварца	 [010] Показательно формирование четверников, обычно по альбитовому или карлсбадскому законам
Химический состав	Постоянен	Состав аутигенных альбитов из выше №№ 4-6
Плотность	 Средняя плотность оптически чистого кварца Кривые распределения плотностей аутигенного кварца: I - из жезов в сидеритовых конкрециях II - из жезов в кальцевых конкрециях III - из кварцевых альпийских жезов 2,61 2,65	 Средняя плотность магматических разностей Кривая распределения плотностей аутигенных альбитов смещена в сторону малых значений относительно средних величин плотности магматических альбитов 2,59 2,61
Оптические свойства	Постоянны	Аномально высокие значения -2V  Ng C Nm Ng b a 80-90°

Фиг. 3. Специфика главнейших низкотемпературных (аутигенных) минералов

ственный интерес в общем круге вопросов учения об эпигенезе. В частности, такие минералы могут иметь важное значение для расшифровки месторождений спорного генезиса.

Полученные в последние годы материалы М. Я. Каца и В. И. Муравьева (1966) показывают существенные отличия плотности, оптических констант, некоторых морфологических признаков новообразованных в осадочных породах кварца, альбита, ортоклаза, мусковита по сравнению с этими же минералами, образовавшимися в изверженных породах (фиг. 3). Постоянно фиксирующийся сдвиг в сторону более низких плотностей у осадочных минералов по сравнению с их высокотемпературными аналогами объясняется несовершенством их кристаллической решетки — обилием микротрещин, дислокаций и других дефектов.

Ортоклаз	Мусковит	Стадия
 Кристаллы вытянуты по оси <i>b</i>, уплощены по <i>c</i>	 Характерно образование звездчатых, тройников и двойников	начального эпигенеза
Показательно некоторое снижение в составе содержания K_2O до 0,7 от теоретического значения	Снижение содержания K_2O до 0,8 от теоретического значения	глубинного эпигенеза
 Плотность аутигенного ортоклаза ниже средних значений его магматогенных аналогов	 При идентичном составе плотность аутигенного мусковита ниже чем скварногого	раннего метэпигенеза
Аномально низкие значения - 2V 	Вариации свойств, связанные с условиями роста и полисинтетическим двойникованием и тройникованием мусковита	позднего метэпигенеза

по сравнению с их высокотемпературными аналогами

Близко перекликаются с полученными данными результаты исследований физических свойств некоторых высоко- и низкотемпературных сульфидов, в частности пирита, галенита и молибденита, проведенные Е. В. Рожковой и Г. А. Горбатовым (1966). Установленные отличия в микротвердости, отражательной способности плотности и растворимости в кислотах, авторы связывают с тем, что при понижении температуры минералообразования дефектность структуры минералов возрастает. Это эффектно подтвердилось работами тех же авторов на примере изучения ДП (диэлектрической проницаемости) осадочных и жильных доломитов и магнезитов. Более высокие значения ДП у осадочных минералов связаны с мозаичностью их структуры. При наложении электрического поля заряды накапливаются на поверхностях разделов, перпендикулярных силовым линиям поля, что и приводит к увеличению ДП.

В области накопления материала по изучению физических констант минералов сделано еще немного. Однако нет сомнения, что продолжение накопления такого материала, причем не средних значений тех или иных констант, а распределения статистических характеристик, сможет сыграть не только вспомогательную роль для уточнения генезиса спорных месторождений, о которой мы уже говорили, но и служить для характеристики определенных стадий эпигенеза.

Изучение поведения отдельных компонентов осадочных пород и минералов на разных стадиях осадочного породообразования создает определенное направление в литологии — осадочную эволюционную минералогию, которая теснейшим образом связана с современными методами физики твердого тела. Изучение физических свойств минералов и их кристаллохимических структур, взаимосвязи этих двух качеств на примере определенных генетических рядов минералов требует не только применения известных методов современной физики твердого тела, но и разработки новых приемов, новых методов и аппаратуры.

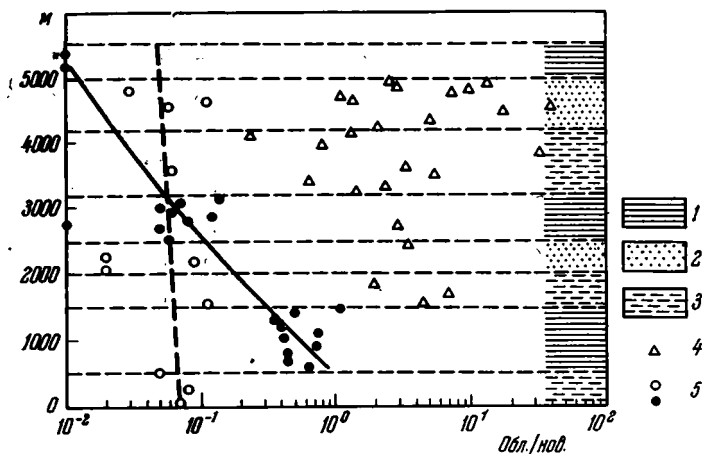
Количественные коэффициенты эпигенеза

Одним из самостоятельных разделов в учении об эпигенезе являются поиски определенных количественных характеристик или коэффициентов, которые служили бы индикаторами, отражающими степень эпигенетической преобразования пород. После попытки Тейлора (Taylor, 1950), предложившего для учета интенсивности преобразования породы подсчитывать число и характер контактов между зернами, аналогичные работы были выполнены Фухтбауэром (Fuchtbauer, 1961), Черниковым (1965), Перозио (1967), Прозровичем (1967, 1968) и др.

Помимо подсчета контактов зерен различного типа, в них учитывалось соотношение обломочного и новообразованного вещества определенных минералов (например, регенерационных каемок кварца и полевых шпатов) или соотношение обломочных и новообразованных титанистых минералов, которые как бы количественно характеризовали степень или уровни эпигенетического преобразования породы.

Особенное значение эти работы приобрели для нефтяной геологии.

Следует, однако, подчеркнуть, что числовые коэффициенты не имеют универсального значения и не могут быть применены к характеристике стадий эпигенеза в целом. Использование их должно быть ограничено определенными формациями конкретного региона. Но и в этом случае целесообразнее использовать различные количественные показатели для отложений с заведомо однотипным первичным составом обломочного материала, а в ряде случаев и с близкими фаціальными обстановками захоронения (фиг. 4).



Фиг. 4. Изменение соотношения обломочных и аутигенных минералов титана в различных фациальных обстановках пермско-триассового комплекса Западного Каратау (по В. И. Муравьеву)

1 — осадки нормально-морских фаций; 2 — осадки континентальных фаций; 3 — осадки прибрежно-морских фаций; 4 — соотношение обломочных и аутигенных титанистых минералов в красноцветных породах; 5 — соотношение обломочных и аутигенных титанистых минералов в красноцветных породах. Не залитые кружки — прибрежно-континентальные отложения, залитые — морские отложения

Фации регионального эпигенеза

По мере накопления нового фактического материала по характеру постседиментационных изменений терригенных отложений разного петрографического состава из различных регионов СССР стал особенно остро вопрос о том, как коррелировать зоны эпигенеза в петрографически разнородных типах пород. Ответ на эту задачу дало введение нового понятия о фациях регионального эпигенеза (Pechat, Srook, 1960; Коссовская, Шутов, 1963).

Подобно фациям регионального метаморфизма, фации эпигенеза характеризуются ассоциациями новообразованных минералов, возникающих при определенном химико-минералогическом составе исходных пород на определенных уровнях эпигенеза, т. е. фации регионального эпигенеза как бы смыкают главнейшие петрографические семейства неизмененных терригенных пород с химически родственными фациями регионального метаморфизма.

Для выявления фаций регионального эпигенеза было необходимо предварительно типизировать все терригенные породы на главнейшие семейства с широким гранулометрическим спектром песка — глины. Выделены следующие главнейшие семейства терригенных пород (фиг. 5).

1. Семейство мономинеральных кварцевых песчаников в ассоциации с каолинистыми глинами.

2. Семейство кислых аркоз или кварц-полевошпатовых песчаников с плагиоклазами до № 20 и (или) калиевыми полевыми шпатами. Этот тип песчаников ассоциируется с глинами гидрослюдисто-монтмориллонитового или гидрослюдистого состава.

3. Семейство средних аркоз с плагиоклазами до № 45, часто обильным биотитом и роговой обманкой, реже с пироксенами; глины этого семейства характеризуются сложным составом с участием хлорита, вермикулита, монтмориллонита и гидрослюд, представляющих собой часто продукты стадийного изменения нестойких триоктаэдрических слюд.

4. Семейство полимиктовых литокластических песчаников, основными компонентами которых являются обломки различных сланцев низкой степени метаморфизма, кремнистые породы и т. д. Глины, сопровождающие песчаники этого типа, имеют полиминеральный состав с постоянным присутствием гидрослюд, хлорита и монтмориллонита.

5. Семейство вулканогенных граувакк, состоящих главным образом из обломков стекловатого базиса различных эффузивных пород; калиевые полевые шпаты отсутствуют, плагиоклазы и особенно кварц играют резко подчиненную роль. Ассоциирующиеся глины имеют преимущественно монтмориллонит-хлоритовый состав с подчиненным присутствием гидрослюд. Это семейство можно разделить на две группы кислых и основных граувакк. Однако существующие в настоящее время материалы недостаточны для детальной характеристики этих групп и, в частности, собственного каждой из них глинистого вещества.

Выделенные пять групп, или семейств, не охватывают полностью всего многообразия терригенных и, тем более, вулканогенно-осадочных образований. Однако было важно выявить наиболее характерные «чистые» минеральные ассоциации, пользующиеся достаточно широким геологическим распространением, чтобы на их примере проследить ход эпигенетического превращения вещества пород различного состава в собственно метаморфические образования. Совокупность всех семейств рассматриваемых пород можно представить в виде единого ряда, на одном конце которого помещаются наиболее неустойчивые и реакционноспособные породы в поверхностной зоне, близкие к эндогенным образованиям (вулканогенные граувакки), а на другом — наиболее устойчивые и инертные (семейство кварц-каолиновых пород), максимально приспособившиеся к условиям зоны осадкообразования (фиг. 5).

Основные черты фаций регионального эпигенеза и метабазиса следующие.

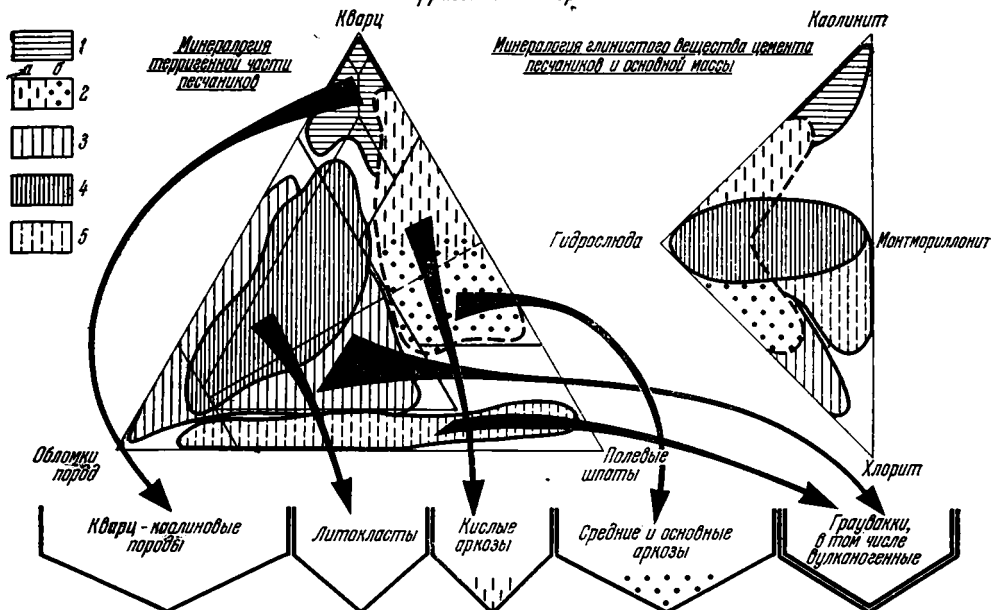
1. Широкое географическое распространение среди отложений различного геологического возраста, позволяющее рассматривать их как региональные образования, неизбежно возникающие при переходе осадочных пород в метаморфические.

2. При переходе от низших фаций к высшим появление и характер новообразованных минералов все меньше будут зависеть от первичной минералогии исходных пород, определяясь в основном их валовым химическим составом. Это приводит к последовательному стиранию индивидуальных особенностей отдельных семейств пород и появлению фаций регионального эпигенеза, объединяющих породы семейств, имеющих близкий валовый состав, но иногда даже различное происхождение, как, например, в случае средних аркоз и вулканогенных граувакк.

Обе перечисленные черты — региональность распространения и ведущая роль в характеристике новообразований не минералогического, а валового состава исходных пород — свойственны как фациям эпигенеза, так и фациям метаморфизма и являются петрографическим критерием равновесности или близости вновь возникающих минеральных ассоциаций.

Следует подчеркнуть, однако, что фации регионального эпигенеза не могут рассматриваться как равновесные системы, что отличает их от фаций регионального метаморфизма. Минералогические ассоциации эпигенеза являются сложными минеральными системами, в которых наряду с новообразованными минералами присутствуют еще многочисленные, в разной степени устойчивые обломочные компоненты, находящиеся в состоянии незавершенного приспособления к данным термодинамическим условиям. Таким образом, фации регионального эпигенеза правильнее рассматривать как метастабильные образования, в большей или меньшей степени приближающиеся к равновесию. Причина этого —

Семейства терригенных пород



Стадия	Кварц-каолинитовые породы	Литокласты	Кислые аркозы	Средние и основные аркозы	Граувакки
Начальный эпигенез	Фация обломочного вещества унаследованного состава Пестрый состав новообразованных минералов, унаследованных в основном от стадий диагенеза. Структуры обломочные; показательно развитие крустификационных структур цемента			Фация гейландит-анальцимовая Преобразование стекла туфов и основ плагноклазов в анальцит и гейландит Структуры обломочные	
				Фация вермикулито-подобных образований и реликтов фемических минералов Формирование по биотиту и триоктаэдрическим гидрослюдам вермикулитоподобной фазы. Внутрислойное растворение фемических минералов. Структуры обломочные	
Глубинный эпигенез	Фация кварц-диккитовая Новообразованные кварц, диксит, титанистые минералы, гематит. Структуры мозаичные, конформно-регенерационные			Фация гидрослюдисто-хлоритовая Новообразованные минералы: кварц, альбит, хлорит, гидрослюда смешанно-слоистые образования. Структуры мозаичные, конформные и конформно-регенерационные	
				Фация ломонитовая Образование по стеклу туфов и основным полевым шпатам ломонита, альбита, кварца, хлорита, диоктаэдрической слюды. Структуры мозаичные, метасоматические и конформно-регенерационные	
Ранний метатенез	Фация кварц-пирофиллитовая Новообразованные минералы: кварц, пирофиллит. Структуры мозаичные, конформно-регенерационные, бластовые			Фация мусковит-хлоритовая Исчезновение собственно глинистых и смешанно-слоистых образований. Новообразованные мусковит, хлорит, альбит, кварц. Структуры мозаичные, бластовые, шиповидные дифференциального скольжения	
				Фация пренит-мусковит-хлоритовая Новообразованные пренит и пумпеллит (замещение ломонита), мусковит, хлорит, альбит, кварц. Структуры мозаично-бластовые и шиповидные	
Поздний метатенез				Фация эпидот-мусковит-хлорит-стильпномелановая Новообразованные минералы: эпидст, альбит, актинолит, стильпномелан, марганцевый гранат; развитие хлорита и мусковита; исчезновение пренита и замещение калевых полевых шпатов мусковитом. Структуры лепидобластовые, очковые с сегрегационными текстурами	
Региональный метаморфизм	Фация кинитовая Новообразованные минералы: кварц, кинит. Структуры мозаичные, бластовые			Фация биотитовая Новообразованные минералы: биотит (за счет взаимодействия мусковита, хлорита и рутила), гранаты. Структуры лепидобластовые с сегрегационными текстурами	

Фиг. 5. Главнейшие семейства терригенных пород и фации регионального эпигенеза

относительно низкие температуры, при которых процессы минералообразования идут очень медленно и, как правило, не достигают полного завершения. При анализе распределений фаций (см. фиг. 5) обращает на себя внимание, с одной стороны, обособленный ход эпигенетических изменений, свойственных семейству кварц-каолинитовых пород, и, с другой, как бы общая судьба полимиктовых терригенных и вулканогенно-осадочных пород, преобразующихся в конечном итоге в метаморфические породы фаций зеленых сланцев.

Индивидуальный минералогический облик всех фаций эпигенеза и метагенеза семейства кварц-каолинитовых пород определяется малым числом химических компонентов (Si, Al), участвующих в составе пород данного семейства и обуславливающих появление в эпигенезе ограниченного числа аутигенных минералов. Из новообразованных индикаторных минералов это будет кварц, образующий регенерационные обломки на обломочных зернах и заполняющий поры, из слоистых силикатов — диксит и на более поздних стадиях — пиррофиллит. Отсутствие щелочных и щелочноземельных катионов в составе исходных обломочных минералов и в интерстиционных растворах определяет кислый характер последних, сохраняющийся на протяжении всего эпигенеза.

Иная картина наблюдается в полимиктовых породах различного первичного минерального состава и происхождения. В породах, изобилующих нестойкими компонентами (вулканогенные граувакки и средние аркозы), еще в начальном эпигенезе в интерстиционных растворах появятся почти все породообразующие химические элементы: кремнезем, алюминий, железо, щелочные и щелочноземельные металлы и пр. На самых ранних стадиях изменения пород начинается интенсивное аутигенное минералообразование, сопровождающееся исчезновением нестойких компонентов и синтетическим и метасоматическим образованием новых минералов, устойчивых в данных термодинамических условиях.

В полимиктовых породах, сложных более стойкими компонентами (кислые аркозы, литокласты), массовое растворение обломочных минералов и, как следствие этого, появление интерстиционных растворов, богатых породообразующими химическими элементами, начинается с глубинного эпигенеза. Именно с этой стадии появляются характерные новообразованные минеральные ассоциации эпигенеза.

Чем более глубинные изменения претерпевают полимиктовые породы различных семейств, тем отчетливее в них появляются вновь приобретенные общие структурные и минералогические особенности, приводящие как бы к выравниванию их минерального состава и появлению единых фаций эпигенеза и метагенеза вплоть до фации зеленых сланцев низшей зоны регионального метаморфизма.

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ЭПИГЕНЕЗА

Аспекты использования учения об эпигенезе в геологии очень разнообразны и продолжают все более расширяться по мере развития и совершенствования теории и методов этого учения. Не останавливаясь на всех возможных областях применения учения об эпигенезе, отметим, что в настоящее время наиболее широкое использование методы стадийного анализа находят в следующих направлениях:

1. Поиски нефти, включающие как проблему разведки и прогнозирования коллекторов, так и непосредственное прослеживание истории миграции и формирования залежей нефти.

2. Исследование процессов формирования рудных концентраций.

3. Уточнение деталей геологического строения отдельных регионов и выявление особенностей истории их развития в постседиментационный период.

Для каждой из последующих зон (или фаций) эпигенеза характерно прогрессивное уменьшение пористости и проницаемости пород, т. е. ухудшение коллекторских свойств с точки зрения нефтеносности. Поэтому для поисков нефти и, в частности, для обнаружения и прогнозирования коллекторских свойств, знание эпигенетической зональности в данном регионе имеет первостепенное значение. С этой целью составляются карты пространственной локализации зон эпигенеза или воспроизводятся специальные «стратиграфические срезы» по интересующим горизонтам, на которых указывается пространственное размещение зон или фаций регионального эпигенеза. Примеры таких карт и «срезов», прогнозирующих коллекторские свойства пород с точки зрения их эпигенетической измененности, даны в работе О. А. Черникова (1959) по карбоновым отложениям восточного склона Урала, в исследованиях В. Н. Лизалека (1963) по девонским отложениям Минусинской котловины и Г. Э. Прозоровича (1968) по нижнемеловым отложениям Западно-Сибирской низменности.

Общее прогнозирование коллекторских свойств пород не исчерпывает всех возможностей изучения эпигенеза при поисках нефти. Существуют другие приемы и методы более детальных поисков непосредственно нефтяных залежей, а также методы установления относительного времени заполнения пород-коллекторов нефтью.

По своей природе все процессы эпигенетического преобразования как в части изменения структур пород, так и минеральных новообразований являются процессами электролитическими, т. е. протекают в подавляющем числе случаев в ионной форме. Поэтому даже незначительное содержание в породе нефтяных битумов резко тормозит, а иногда и полностью останавливает все процессы эпигенетического преобразования пород. Это относится как к преобразованию глинистого вещества в цементе песчаников, так и к растворению и регенерации каркасных минералов — кварца и полевых шпатов.

В литературе имеются многочисленные примеры, показывающие, что присутствие нефтяного битума как бы «запечатывает» породу с точки зрения ее дальнейшего минерального преобразования, в то время как обводненные, законтурные породы обнаруживают более глубокие признаки структурно-минеральной переработки. На это впервые обратил внимание Лоури (Lowri, 1956), обнаруживший на примере изучения кварцевых песчаников Вирджинии, что регенерация кварца осуществляется значительно более интенсивно в водоносных песчаниках по сравнению с нефтеносными. Несколько позднее эти явления стали предметом исследований К. Р. Чепикова и его сотрудников, изучавших ряд месторождений II Баку (Чепиков и др., 1959, 1960, 1961), и Г. Фухтбауэра (Füchtbauer, 1961), предложившего простой и изящный метод количественной оценки степени различного преобразования песчаных пород, содержащих нефть и воду, путем количественного подсчета регенерированных зерен кварца в песчаниках. Этим же автором (Füchtbauer, Goldschmidt, 1963) показана важная роль глинистых минералов, испытывающих существенные эпигенетические преобразования за контуром нефтеносности и сохраняющими свой неизменно-диагенетический облик в нефтенасыщенных породах.

К настоящему времени накоплен уже значительный материал, который открывает широкие перспективы использования эпигенетического преобразования пород для решения ряда конкретных задач нефтяной геологии, в частности: 1) время прихода нефти в пласт, 2) длительность формирования залежи и время завершения этого процесса,

3) характер процесса заполнения нефтяной ловушки: дискретный, прерывистый или постепенный.

Фации регионального эпигенеза, т. е. знание «эпигенетического лица» пород того или иного петрографического состава, прошедших определенный путь постседиментационного развития и находящихся на определенном уровне эпигенеза, позволяет уже сейчас рекомендовать те или иные минералы-индикаторы, которые наиболее рационально использовать для анализа особенностей поступления и распределения нефти в ловушках. Причем, для месторождений разного типа, связанных с породами, находящимися на разных стадиях эпигенеза, эти индикаторы, естественно, будут меняться. Так, например, для молодых месторождений третичного возраста, породы которых чаще всего принадлежат стадии начального эпигенеза, такими индикаторами с успехом могут быть нестойкие акцессорные минералы. Явление внутрислойного растворения, играющее важную роль при формировании состава пород, принадлежащих к зоне начального эпигенеза, в рассматриваемом случае дает интересные и эффективные результаты. Примером, наглядно иллюстрирующими это, могут служить публикуемые в настоящем сборнике материалы Р. М. Юрковой, изучавшей особенности эпигенетических преобразований в ряде миоценовых месторождений Северного Сахалина. Помимо сфена и эпидота, использованных в качестве количественных индикаторов ступеней измененности пород для характеристики эпигенетических преобразований, были привлечены состав карбонатов в контурной и законтурной зонах, степень и характер изменения пластинок биотита и зерен полевых шпатов. Высокая сохранность всех перечисленных минералов в сводовых участках структур и присутствие зоны «промежуточной сохранности» позволило автору сделать вывод о двухэтапном формировании залежей. Первый этап заполнения нефтью ловушки мог осуществиться в период конседиментационного роста антиклинали, имевшей первоначально гораздо меньшую амплитуду, чем современная структура. Расширение залежи до современных границ произошло при последующих складчатых движениях, увеличивших амплитуду складки и соответственно емкость ловушки.

Для нефтяных месторождений, связанных с более измененными породами зоны глубинного эпигенеза, появляются новые минералы индикаторы. Здесь в активную эпигенетическую переработку оказываются вовлеченными уже устойчивые минералы обломочного костяка терригенных пород: кварц, полевые шпаты, некоторые обломочные титанистые минералы и многие глинистые минералы. К зоне глубинного эпигенеза относятся уже упоминавшиеся объекты, исследованные К. Р. Чепиковым и его сотрудниками и Фухтбауэром. Следует заметить, что Фухтбауэр, помимо изучения кварца, очень наглядно проиллюстрировал возможности, которые дают глинистые минералы в качестве индикаторов эпигенеза в нефтеносных и водоносных слоях (Füchtbauer, Goldschmidt, 1963).

Ряд очень интересных новых данных получили Г. Н. Перозио (1967) и Г. Э. Прозорович (1968) по мезозойским месторождениям Западной Сибири. Кратко остановимся на последних результатах, полученных Г. Э. Прозоровичем. Мы рассмотрим полученные им результаты только в нескольких словах. Изучались следующие особенности пород: 1) степень регенерированности кварца, 2) пелитизация полевых шпатов и 3) отношение обломочных титанистых минералов к новообразованным. Все три показателя выражены в виде цифровых коэффициентов. Как и следовало ожидать, они зафиксировали существенно меньшую эпигенетическую переработку пород в пределах и за пределами контура нефтеносности. Но здесь оказалось возможным сделать и ряд других выводов, в частности, определить время прихода нефти в пласт и длительность

формирования залежи. Изучение ряда разрезов показало, что та степень эпигенетической переработки пород, которая фиксируется в сводовой части нефтяной залежи, могла возникнуть тогда, когда породы залегали на глубинах порядка 1000—1500 м. Исходя из мощностей отложений выше рассматриваемых нефтяных пластов (сейчас глубина их залегания порядка 2000—2500 м), автор считает, что приход нефти в пласт мог иметь место в отрезок времени сеноман — палеоцен. Любопытным является также то, что при движении от свода залежи к периклиналям значение показателей эпигенетической переработки пород постепенно возрастает, и на границе контура вода — нефть существенная разница отсутствует. Г. Э. Прозорович очевидно прав, объясняя это явление тем, что заполнение ловушки нефтью продолжается и сейчас или закончилось совсем недавно.

Выразительным примером использования глинистых минералов как индикаторов эпигенеза в глубоко измененных породах зоны метанеза могут быть исследования Кульбицкого и Милло (1968) кембро-ордовикских песчаников одного из нефтяных месторождений Сахары. Показаны две стадии процесса: 1) преобразование обломочного мусковита в каолинит — это процесс, свойственный раннему этапу начального эпигенеза, 2) глубокая переработка вторичного каолинита и полный переход его в гидрослюда — этот процесс, свойственный глубинному эпигенезу, — метанезу. Нефть пришла в пласт после завершения каолинизации мусковита.

В отличие от рассмотренных выше случаев, разрыв между завершением первого процесса и течением второго охватывает огромный промежуток геологического времени. Формирование нефтяной залежи завершилось до начала глубинного эпигенеза.

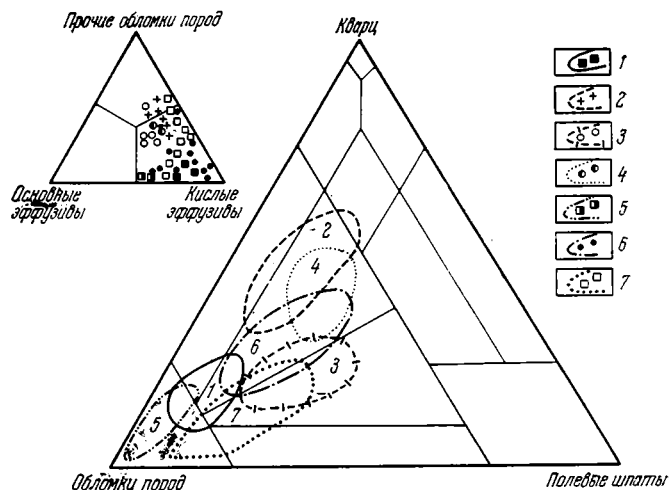
Эпигенез и процессы формирования рудных концентраций

В данном разделе рассмотрим вопрос стадийного преобразования терригенных пород, сопровождающегося формированием рудных концентраций некоторых элементов. Следует сказать, что детальным изучением минералогического состава терригенных пород, вмещающих рудные месторождения, занимались крайне мало. Основное внимание уделялось геохимическим аспектам этой проблемы, в частности, выяснению характера растворов, которые могли играть роль мобилизаторов и переносчиков рудного вещества, и установлению обстановок, в которых могла осуществиться его фиксация. Возможный первичный источник рудного вещества оставался как бы в тени.

Как показали пока еще немногочисленные исследования в этой области, изучение первичного минералогического и петрографического состава вмещающих пород и процессов их эпигенетической переработки может дать ценную информацию об источнике рудного вещества, а в ряде случаев и о путях его концентрации.

В качестве примера можно привести осадочные месторождения меди. Формационная приуроченность месторождений типа медистых песчаников к красноцветным толщам известна уже очень давно. Несмотря на это петрографический характер и типы обломочного вещества песчаных пород оставались практически неизученными, причем это и не казалось сколько-нибудь необходимым.

Проведенное в лаборатории осадочной минералогии ГИНа АН СССР изучение петрографического состава пород ряда месторождений медистых песчаников различного возраста и разных регионов показало, что все они относятся к семейству граувакк, где основным составляющим



Фиг. 6. Состав граувакковых пород, содержащих оруденения типа «медистых песчанников»

1 — Наука́т (Tr); 2 — Таджикиста́н (Cr); 3 — Мангышла́к (P—J); 4 — Донба́сс (P); 5 — Пермское Приура́лье (P₂); 6 — Оренбургское Приура́лье (P₂); 7 — Джезказга́н (C₂)

компонентом являются обломки пород (фиг. 6). Состав обломков оказался также достаточно специфичным — существенная роль принадлежала фрагментам кислых и средних эффузивов. По-видимому, эта специфика состава может быть определена тем, что источником обломочного материала для изученных отложений были эффузивные толщи, содержащие колчеданные месторождения меди. Концентрация меди осуществлялась при сочетании двух благоприятных моментов, т. е. «подходящего» источника сноса и определенных фациальных обстановок.

Очень показательным примером могут служить граувакки пермских красноцветных отложений одного из районов Пермского Приуралья. В граувакках казанского возраста в составе обломочного материала широко распространены обломки различных эффузивов. Часто встречается медное оруденение, приуроченное главным образом к остаткам древесины. В вышележащей толще пород нижнетатарского возраста, формировавшихся в сходных фациальных обстановках, в составе обломочного материала граувакк доминируют обломки фтанитов и яшм. Медное оруденение отсутствует; по обломкам древесины, которые при благоприятных условиях могли бы служить возможными концентраторами рудного вещества, образованы псевдоморфозы кальцита или халцедона. Наконец, граувакки верхнетатарского возраста того же региона содержат уникальное хромовое оруденение — к ним приурочен хромовый монтмориллонит, волконсконт, образующий нередко величественные псевдоморфозы по обломкам, сучьям и даже стволам древесины.

На этом последнем примере мы остановимся подробнее, так как в нем с большой наглядностью выступает процесс формирования рудных концентраций, связанный со стадией начального эпигенеза. Ниже мы последовательно рассмотрим возможности и особенности формирования рудных концентраций, связанные с более поздними стадиями преобразования осадочных пород, — глубинным эпигенезом и метатенезом.

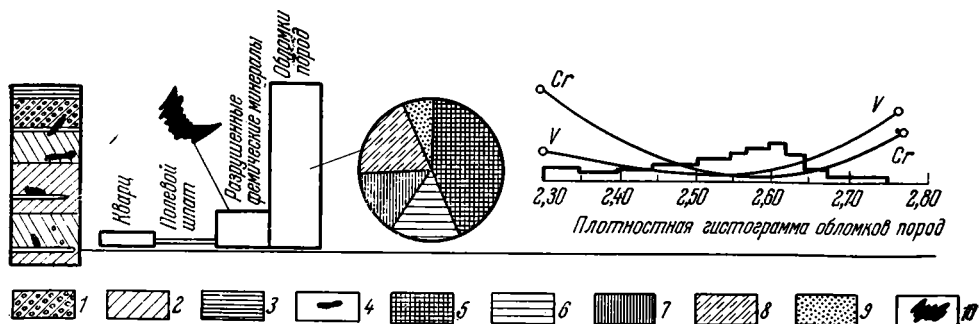
Для стадии начального эпигенеза характерно внутрислойное растворение неустойчивых, главным образом фемических минералов, осуществляемое под действием интерстиционных поровых вод щелочного характера. Такое растворение, как известно, приводит вначале к появлению специфических зубчатых форм («петушиных гребешков») на зернах неустойчивых компонентов — пироксенов, амфиболов, а впоследствии ведет к полному их уничтожению. Результатом раннеэпигенетического внутрислойного растворения нестойких обломочных компонентов является формирование зонального распределения «тяжелых минералов» в геологических разрезах как отдельных регионов, так и во всей осадочной оболочке земли в целом, установленное впервые Петтиджоном (Pettijohn, 1949), а затем нашедшее подтверждение во всех регионах земного шара. Освобожденные при этом элементы (Si, Al, Fe, Mg, Ca и др.) используются либо на формирование эпигенетических карбонатов, либо участвуют в преобразовании состава глинистых минералов. Однако в том случае, когда среди неустойчивых фемических компонентов присутствовали минералы, обогащенные каким-либо необычным редким элементом, их внутрислойное растворение может обусловить образование ценных концентраций рудного значения.

С этой точки зрения, терригенная аллювиальная толща татарского возраста, содержащая хромовое оруденение, представляет объект исключительного интереса. Песчаники описываемой толщи имеют очень специфический состав обломочного материала. В них почти нет кварца, мало полевых шпатов и более 85—90% составляют обломки пород, среди которых много диабазов, спилитов и трудноопределяемых ожелезненных и хлоритизированных обломков основных пород, иногда попадаются фрагменты серпентинита. В шлифах встречаются часто рудные минералы, среди которых много магнетита, хромита, в изобилии попадаются пикотит, эпидот, иногда растворенные «зубчатые» зерна амфиболов и реже пироксенов.

Формирование этих отложений происходило за счет разрушения зеленокаменной полосы древнего Урала, содержащей на этом участке крупные месторождения магматогенных промитов, приуроченных к массивам основных и ультраосновных пород. Как показало ознакомление с одним из разрабатываемых ныне месторождений хромита, в составе вмещающих пород в изобилии присутствуют силикатные минералы (пироксены, амфиболы, хлориты), резко обогащенные (до 20—30%) хромом.

Несомненно, что в первичном составе терригенного материала пород рассматриваемой толщи татарского возраста присутствовала вся гамма хромоносных пироксенов и амфиболов, редкие реликты которых, уцелевшие от полного внутрислойного растворения, встречаются среди акцессорных минералов и в настоящее время. За счет растворения этих минералов происходило освобождение хрома, алюминия, магния, кремнезема и других элементов, насыщавших интерстиционные растворы. Концентратором и осадителем возникших растворов служила разлагавшаяся древесина, погребенная в составе терригенных осадков и замещенная в настоящее время халцедоном, Ca—Mg—Fe карбонатами и хромовым минералом — волконскоитом.

Разведочные работы на волконскоитовое сырье показали, что морфология волконскоитовых «жил» целиком унаследовала форму крупных обломков древесины («бревен»), сгруженных по периферии песчаной линзы, представляющей собой ложе древней палеореки, стекавшей с горного сооружения Урал-Тау (Александров и др., 1940; Енцов и др., 1952). Интересно отметить, что в волконскоитовых телах Холодов В. Н. (1968) установил и повышенные содержания ванадия.



Фиг. 7. Специфика состава граувакковых пород волконсконой толщи пермского Приуралья (обломки)

1 — конгломераты; 2 — косослоистые серые песчаники; 3 — глинистые сланцы и аргиллиты; 4 — тела волконскоитов. Обломки: 5 — железненные хлоритизированные обломки основных эффузивных пород, 6 — серпентинитов, 7 — порфиринов, 8 — фельзитов, 9 — прочие; 10 — типичная конфигурация внутрислойно растворенного зерна фемического минерала (пироксена и амфибола). Черное на колонке — волконскоитовые тела

Показательные результаты были получены при изучении состава обломков пород песчаников, вмещающих волконскоитовые тела. Терригенные компоненты были разделены на градиентной трубке по методу М. Я. Каца (1966) на ряд фракций разного удельного веса (фиг. 7). Оказалось, что все «тяжелые» и «легкие» зерна обломков пород, составляющие (как уже говорилось) до 80—90% общего состава песчаников, также обогащены хромом (до нескольких сотых долей процента). Типичный процесс начального эпигенеза — внутрислойное растворение — не коснулось этих относительно устойчивых компонентов, в то время как оно почти полностью уничтожило все неустойчивые фемические минералы, содержащие хром.

Интересно отметить, что, кроме хрома, в зернах обломков пород обнаружены повышенные концентрации ванадия и никеля.

Таким образом, обломки вулканического базиса эффузивов в изученных породах еще не включились в эпигенетический процесс перераспределения вещества, так как изученные породы, не испытывавшие погружений, находятся на ранних стадиях начального эпигенеза. Их можно рассматривать как потенциальные источники хрома (а также ванадия, никеля и, возможно, других микроэлементов), которые могут быть реализованы в рудные концентрации в подходящих геологических обстановках. Следует напомнить, что еще В. И. Вернадский указывал на вулканические стекла как на источники возможной концентрации рассеянных и редких элементов.

Работы такого плана представляются весьма актуальными, особенно если их ставить в тесном сотрудничестве петрографов, занимающихся детальным изучением обломочного вещества, и геохимиков, занимающихся проблемами эпигенетического оруденения. Минералого-петрографические исследования помогут установить источники рудного вещества, детальные геохимические исследования объяснят картину его перераспределения и концентрации в осадочных породах. Это тем более важно, что начальноэпигенетический «механизм» формирования рудных концентраций, разобранный на примере образования хромоносного сырья, имеет, по-видимому, и более универсальное значение. В частности, генезис многих месторождений редких и рассеянных элементов, приуроченных к растительным остаткам в терригенных толщах предгорных прогибов, может объясняться в соответствии с разобранным схемой.

Процессы формирования рудных концентраций в глубинном эпигенезе были очень подробно исследованы А. В. Копелиовичем (1965). Его материалы мы приведем для характеристики явлений подобного типа.

Для стадии глубинного эпигенеза характерен новый и специфический ход процесса преобразования осадочного вещества пород. Неустойчивые фемические минералы уже отсутствуют, исчезнув из состава пород на предыдущем этапе. Основное значение приобретают процессы растворения под давлением устойчивых породообразующих компонентов, составляющих костяк песчаных пород, — кварца, полевых шпатов и обломков пород, сопровождающиеся формированием мозаичных, конформных и конформно-регенерационных структур пород. Как показал Копелиович (1965), такая структурная перестройка сопровождается сильным уплотнением пород и значительным сокращением их мощности, обусловленным растворением и удалением из породы большого количества растворенного материала (по подсчетам в шлифах количество растворенного материала может достигать десятков процентов от общего объема исходной породы). Естественно, что с растворением породообразующих минералов в раствор переходят, наряду с основными компонентами (Si, Al, Ca, Na, K), все элементы-примеси. Особый интерес с этой точки зрения представляют полевые шпаты. Как показали исследования Л. В. Таусона и З. В. Студеникова (1959), полевые шпаты содержат всю основную массу некоторых тяжелых элементов и, в частности, почти весь кларк свинца, характерный для гранитоидных пород.

На примере аркозовых толщ юго-запада Русской платформы А. В. Копелиович (1965) показал, что глубинно-эпигенетическое растворение под давлением основных компонентов аркозовых пород — полевых шпатов¹ — приводит к высвобождению из кристаллической решетки больших масс свинца, которые переходят в раствор, насыщая интерстиционные воды терригенных толщ.

В среде с хлоридным составом подземных вод свинец в форме хлоридов приобретает способность мигрировать на заметные расстояния. Копелиович (1965) обратил внимание на широкое проявление галенитовой минерализации в платформенном чехле юго-западной части Русской платформы, где галенит встречается в виде: а) ядер, выполняющих внутренние полости фосфоритовых конкреций в ушечной свите; б) прожилков, секущих или следующих по плоскости наложения в песчаниках могилевской свиты; в) рудопоявлений в форме редкой спорадической вкрапленности в песчаниках и известняках ряда свит рифейского и палеозойского возраста. В отличие от других авторов (Лазаренко, 1947; Фурман, 1954 и др.), объясняющих каждое проявление галенитовой минерализации разными причинами, Копелиович справедливо подчеркнул генетическое единство всех рудопоявлений галенита, связав их с пестрым распределением токов сероводорода, в присутствии которого мигрирующие хлориды свинца образовывали устойчивую сульфидную минерализацию.

Приведенный пример не выходит за рамки формирования рудной концентрации минералогического значения, однако он наглядно демонстрирует характер возможного рудообразования, проходящего в стадию глубокого эпигенеза. Очень вероятно, что в иных геологических условиях действие такого «механизма» может привести к образованию рудной концентрации не только минералогического значения.

¹ Специальные спектроскопические исследования свинца в обломочных полевых шпатах, отобранных А. В. Копелиовичем из аркозовых пород Приднестровья, показали, что его содержание колеблется в пределах (от 0,00п до 0,0п%).

Как неоднократно подчеркивалось выше, метазенетическое изменение пород протекает всегда в условиях действия сильного стресса, приводящего, в свою очередь, к образованию складчатых и разрывных структур. Среди последних особое место занимают всевозможные трещины макро- и микроотслаивания, образующиеся как вдоль, так и поперек пластов и ведущие к возникновению в них замкнутых пустых пространств. Последние становятся центрами, вокруг которых наблюдается особо интенсивное метазенетическое перераспределение вещества, являющееся следствием явлений инфильтрации и диффузии поровых растворов из толщи в трещину, стремящихся выравнять образующуюся разницу в концентрации и давлениях и восстановить химический потенциал подвижных компонентов. В обычных толщах формируются жилки «альпийского типа», состоящие из кварца, карбонатов, диоксидов и других компонентов в соответствии с общим минералогическим составом дислоцированных толщ. В рудоносных толщах образование жил «альпийского типа» сопровождается энергичным перераспределением рудного вещества.

В качестве примера рассмотрим метазенетическое перераспределение рудной медной минерализации в рудоносной толще месторождения Джезказгана на участках развития в ней метазенетических жил «альпийского типа». Для этого воспользуемся интересными наблюдениями, которые были сделаны В. М. Поповым (1963), и подтверждены нашими исследованиями.

Как известно, джезказганская меденосная свита изобилует пластовыми минерализованными трещинами, напоминающими жилы «альпийского типа». Протяженность их измеряется первыми десятками метров, а ширина не превышает нескольких сантиметров; в отдельных раздувах она может увеличиваться до 25—35 см, а в уникальных случаях до 40—50 см. Такие минерализованные трещины располагаются внутри отдельных пластов и, как правило, не выходят за их пределы, слепо выклиниваясь с обоих концов. Трещины выполнены кальцитом, кварцем, баритом, реже — гипсом и целестином. В том случае, если трещины приурочены к пластам серых песчаников с вкрапленным в них медным оруденением, соответствующее оруденение отмечается и в жилах. Жилы, развитые внутри красноцветных песчаников, не несущих, как правило, оруденения, являются безрудными.

В. М. Попов показал, что в тех случаях, когда жилы пересекают пласты серых рудоносных песчаников, основная медная минерализация фиксируется не в жилах, а в приальбандовых участках вмещающих пород, где формируются самые богатые полосчатые руды с содержанием металла 20% и более. Богатые полосчатые руды локализуются в виде своеобразного ареала, окружая со всех сторон трещину с жильным выполнением. Однако самым интересным является тот факт, что ареал с богатой рудой сменяется еще одним более внешним ареалом, характеризующимся убогим оруденением, или даже отсутствием такового. И только за его пределами восстанавливается вкрапленное оруденение, свойственное данному рудоносному пласту. Такое соотношение может быть объяснено только с точки зрения инфильтрационного эффекта, согласно которому растворитель с более легко растворимым соединением — карбонатами и другими — быстрее достигал трещинного пространства, в то время как труднорастворимые сульфиды перемещались медленнее и выпадали из раствора вследствие его пересыщения, еще не достигнув минерализованной трещины, образуя богатое оруденение в приальбандовых участках. Только небольшая часть рудоносных растворов попадала в трещину, формируя там редкие, но весьма

крупные и выразительные кристаллы рудных минералов. Внешний ареал с убогой рудой или с полным ее отсутствием следует рассматривать как область метаморфогенного или метагенетического выщелачивания под действием общих факторов метагенеза и образования перепада в концентрации и давлении, возникшего в результате разрыва сплошности слоев. Разобранный пример показывает, насколько сильным может быть метагенетическое перераспределение рудного вещества и как легко допустить ошибку, приняв его за проявление собственно гидротермального процесса.

Завершая раздел о роли эпигенетических преобразований в формировании рудных концентраций при постепенном переходе осадочных пород в метаморфические, следует подчеркнуть, что области практического использования стадийного анализа несомненно гораздо шире, чем рассмотренные в настоящей статье примеры. Задача, которую ставили авторы,— это показать методические аспекты приложения учения об эпигенезе для решения некоторых практических вопросов, связанных с проблемой геологического формирования концентраций полезных ископаемых.

Эпигенез и реконструкция истории геологического развития отдельных регионов

Постседиментационная геологическая история развития достаточно крупного региона обуславливается, как правило, действием двух факторов — дифференциальным погружением отдельных его участков на различную глубину и неравномерным наложением стрессовых напряжений, вызывающих определенный план распределения общих дислокаций. Как показано выше, оба эти фактора являются одновременно и основными причинами, вызывающими появление эпигенетической зональности и обособление в разрезе фаций регионального эпигенеза и метагенеза. Поэтому изучение пространственного размещения зон и фаций эпигенеза в пределах региона помогает «прочитать» историю его геологического развития. Такое изучение может быть осуществлено с помощью составления соответствующих профилей и карт, в которых геологическая основа совмещена с данными по пространственной локализации зон и фаций эпигенеза. На таких совмещенных профилях и картах отчетливо видно, что контуры свит и границ стратиграфических горизонтов не совпадают в общем случае с границами зон регионального эпигенеза и метагенеза. Их пересечение и есть свидетельство тех дифференциальных прогибаний и неоднородного стресса, которые действовали в постседиментационном периоде развития данного региона. Примеры профилирования и картирования зон эпигенеза в областях сопряжения структур разного порядка как в пределах платформы, так и на границе последней с предгорными прогибами и внешними зонами геосинклинальных структур приведены во многих работах по исследованию эпигенеза (Коссовская, Шутов, 1955; Логвиненко, 1957, 1968).

Важно подчеркнуть, что в ряде случаев современный эрозионный срез в каком-либо регионе не позволяет реконструировать обычными геологическими методами ту максимальную глубину погружения отдельных отложений, которая имела место в ходе геологической истории развития данного региона. Эта задача может быть решена только с помощью исследования характера эпигенетических преобразований пород и восстановления соответствующей глубины погружения, характерной для формирования той или иной зоны или фации регионального эпигенеза.

Такая реконструкция мощности размытых комплексов имеет большое значение не только для восстановления истории изменения тех или

инных отложений, но часто помогает правильному восстановлению палеогеографии последующих геологических эпох.

Примеры восстановления мощности размытых комплексов можно найти в работах А. В. Копелиовича (1965) и И. М. Симановича (1964) по эпигенезу древних толщ Приднестровья и Карелии.

Работы последних лет показали, что исследования эпигенетического преобразования пород могут обеспечить не только качественную сторону в восстановлении истории геологического развития какого-либо региона, но и «количественную» его характеристику, понимая под последней выяснение абсолютного возраста отдельных стадий эпигенеза и метагенеза и восстановление по ним абсолютного возраста основной складчатости в данном регионе.

Как показано выше, региональное появление в породах аутигенного мусковита (слюды со структурой $2M_1$) соответствует качественному скачку в преобразовании пород — переходу от зоны глубинного эпигенеза к зоне метагенеза. Определение абсолютного возраста аутигенного мусковита, проведенное В. И. Муравьевым в породах складчатого фундамента Туранской плиты (Гарецкий и др., 1964, 1965), подтвердило, что формирование этого минерала локализовано в сравнительно узких рамках геологического времени и соответствует начальному этапу образования зоны метагенеза, сформировавшейся под действием последней интенсивной складчатости. Авторами указанной статьи выяснено, что абсолютный возраст основной складчатости фундамента Туранской плиты неоднороден для различных его участков. Так, в районе Южного Приаралья он составляет 309 млн. лет, что соответствует границе нижнего и среднего карбона, в то время как складчатость фундамента Центрального Устюрта обнаруживает более молодой возраст — 187 млн. лет, соответствующий верхнетриасовой фазе складчатости. Такое определение возраста складчатости слоев, относящихся в обоих случаях к древним доверхнепалеозойским образованиям (ордовик-девон), позволило пересмотреть общую тектоническую схему региона и обосновать ранее высказанную точку зрения А. Л. Яншина (1951) о том, что фундамент Устюрта представляет собой молодое сооружение, так как он дислоцирован одновременно с породами Мангышлакского прогиба в верхнетриасовую фазу складчатости. Это, в свою очередь, объясняет происхождение так называемой мангышлакской системы дислокаций платформенного мезозой-кайнозойского чехла, наследующей зону верхнетриасовой складчатости.

Таким образом, исследование эпигенеза может способствовать решению ряда проблем, относящихся к смежным областям геологической науки, в частности, тектоники, стратиграфии и палеогеографии.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ НОМЕНКЛАТУРЫ

Вопрос номенклатуры не представлялся авторам до последнего времени принципиальным. Нам казалось значительно важнее уточнить, насытить содержанием, дать более подробную характеристику определенным стадиям и этапам преобразования осадочных пород в метаморфические, чем предлагать для них обозначения, те или иные термины. Поэтому, когда вместо широкого и всеобъемлющего термина эпигенез (примененного по отношению к осадочным породам впервые Л. В. Пустановаловым), обозначающего длительный этап «бытия» породы, сначала И. Б. Вассоевичем (1957), а потом Н. М. Страховым и Н. В. Логвиненко (1959) был предложен термин «катагенез», нам не казалось необходимым вступать в дискуссию из-за терминологии, так как важнее было продолжить изучать сущность процесса.

Однако сейчас положение изменилось, потому что с терминами катагенез, а также и метакатагенез происходит большая путаница, и разные авторы объединяют под этим наименованием не только разные стадии процесса, но даже и сущность происходящих явлений.

При введении термина катагенез ссылаются как на автора термина — А. Е. Ферсмана (1935). Греческий корень «ката» имеет двойное значение — «около» и «вниз», и Ферсман действительно описал под термином катагенез два типа явлений: 1) процессы, происходящие на границе двух петрографически разнородных слоев, например, изменения на границе глин и известняков и т. д. и 2) процессы, происходящие в осадочных породах с момента их отделения от контакта с морской водой, вплоть до выхода вновь на поверхность. Казалось бы, что второе значение, приданное Ферсманом этому термину, действительно может быть использовано для замены термина эпигенез. Тем не менее, это не так, если взять из работы Ферсмана не только первую фазу — определение катагенеза, — а вчитаться в смысл, который он вкладывает в данное явление.

А. Е. Ферсман подразумевал под катагенезом не минеральные преобразования, связанные с «саморазвитием» вещества под влиянием постепенно повышающихся температур и давлений и составляющие основную сущность регионального эпигенеза, а взаимодействие пород с водами «чуждой» геохимической характеристики. Ферсман перечисляет эти частные явления катагенеза, относя к ним процессы окисления, выщелачивания, кальцитизации и др.

Л. В. Пустовалов (1940) совершенно справедливо подчеркнул, что эти процессы в осадочных породах имеют сугубо локальное значение, и сформулировал «закон физико-химической наследственности», существенно забытый сейчас, но имеющий очень большое значение для понимания современной сущности процессов преобразования осадочных пород в метаморфические. Действительно, процессы минералообразования, определяющие основной облик изменения пород на разных термодинамических уровнях, целиком зависят от первичного состава пород, что мы наглядно видим в фациях регионального эпигенеза. Правда, три десятилетия назад еще ни А. Е. Ферсман, ни Л. В. Пустовалов не могли говорить о направленности процесса преобразования осадочных пород при их погружении в более глубокие зоны осадочной оболочки, так как тогда не был еще накоплен соответствующий материал, а сейчас это составляет основную сущность совокупности явлений постседиментационного процесса, и это должно быть отражено в его наименовании — региональный эпигенез.

Однако вернемся к термину катагенез. Н. Б. Вассоевич (1957), Н. М. Страхов, Н. В. Логвиненко (1959), а сейчас и многие другие литологи используют этот термин как равнозначный эпигенезу. В «Геологическом словаре», вышедшем, кстати, на два года раньше, чем Н. Б. Вассоевич предложил заменить термин эпигенез катагенезом, катагенез определен в первой трактовке А. Е. Ферсмана, т. е. реакции на границе двух разнородных слоев.

А. И. Перельман (1965) под термином катагенез понимает процессы, протекающие в зонах активного и затрудненного водообмена, т. е. нижняя зона эпигенеза, или глубинный эпигенез в понимании литологов, соответствующая примерно зоне застойных вод гидрогеологов, из объема «катагенез» в понимании Перельмана выпадает.

Г. Н. Перозин (1967) предлагает назвать катагенезом уже только зону начального эпигенеза.

Не говоря уже о том, что возникли противоречия в понимании того объема явлений и процессов, которые объединяются разными авторами под термином катагенез и не говоря об искажении того привычного зна-

чения, которое было придано этому термину А. Е. Ферсманом, при сегодняшнем состоянии вопроса данный термин попросту понемногу утрачивает свой смысл. «Ката» значит вниз, а в толковании Перельмана и Перозии зона катагенеза поднимается все выше вверх в общей номенклатуре стадий постседиментационного породообразования. Это вступает в прямое противоречие с классическими наименованиями зон Груббенмана сверху вниз: эпизона, мезозона, катазона.

Мы считаем целесообразным сохранение для всего периода постседиментационных преобразований осадочных пород вплоть до их перехода в метаморфические термина **региональный эпигенез**.

В понимании термина «метакенез» существуют также некоторые противоречия. Под термином «метакенез» А. Г. Коссовская, Н. В. Логвиненко и В. Д. Шутов (1957) предложили выделить стадию, промежуточную между эпигенезом и собственно региональным метаморфизмом. Несколько позднее Н. М. Страхов (1960) предложил изменить объем понятий, вкладываемый в данный термин, и называть метакенезом стадии катагенеза и протометаморфизма (соответствующий прежнему метакенезу) в противоположность литогенезу, объединяющему седиментогенез и диагенез.

Вероятно, под термином метакенез правильнее всего понимать, как это было предложено вначале, последнюю стадию регионального эпигенеза, предшествующую появлению метаморфических образований.

За термином **катагенез** следует сохранить первоначальное значение, вложенное в него А. Е. Ферсманом. Под явлением катагенез следует понимать целую гамму различных процессов минералообразования, протекающих на границах разнородных геохимических сред.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каковы же дальнейшие пути и перспективы развития проблемы эпигенеза? Можно считать, что здесь существуют две главнейшие ветви. Одна—это практические аспекты использования эпигенеза. Возможности применения эпигенеза к задачам нефтяной геологии далеко не исчерпаны. Сделаны первые и очень перспективные шаги. Несомненно в дальнейшем будут найдены тонкие индикаторы, которые позволят более глубоко и подробно проследить пути миграции нефти и особенности формирования залежей. Нефть в современных работах рассматривается только как фактор, мешающий, задерживающий процессы аутигенного минералообразования. Дело будущего — рассмотреть вопросы ее активного минералого-геохимического влияния на осадочные минералы.

Большие перспективы и в изучении геохимии перераспределения рудных компонентов, освобождающихся из решеток обломочных минералов в процессе их эпигенетической переработки. Нет сомнения, что круг этих явлений не ограничивается рассмотренными примерами, а может иметь гораздо более широкое значение.

Вторая ветвь исследований — это теоретическое осмысливание установленных эмпирических закономерностей, т. е. выяснение не только вопроса о том, какие ассоциации минералов возникают на разных термодинамических уровнях, но и понимание того, как и почему они возникают. Здесь учение об эпигенезе тесно связывается с физикой твердого тела. Первый этап этих совместных работ минералогов и физиков — выяснение и понимание динамики кристаллохимической перестройки структур минералов на разных уровнях эпигенеза. В публикуемых ниже статьях сборника осуществляется попытка сделать первые шаги в этом направлении.

- Александров В. В., Игнатьев Н. А., Кобяк Г. Г. 1940. Волконскоит Прикамья.— Уч. зап. Пермского университета, IV, вып. 3.
- Афанасьев Т. П. 1956. Подземные воды среднего Поволжья и Прикамья и их гидрохимическая зональность. М., Изд-во АН СССР.
- Бабадаглы В. А. 1962. Глубинный диагенез и начальный метаморфизм мезозойских и кайнозойских терригенных формаций Придарвазья (р. Оби-Хингеу).— Науч. труды Ташкентск. ун-та, вып. 203.
- Бассоевич Н. Б. 1957. О терминологии, применяемой для обозначения стадий и этапов литогенеза.— В кн. «Геология и геохимия», вып. 1/7. Л., Гостоптехиздат.
- Величко Е. А. 1958. К петрографии пермского терригенного комплекса в районе Таймырского озера.— Изв. высших учеб. завед., геол. и разв., IV, № 2.
- Гарецкий Р. Г., Колесников Е. М., Муравьев В. И., Шлезингер А. Е. 1964. О возможности определения абсолютного возраста складчатости по метаморфогенным минералам в осадочных породах (на примере складчатого фундамента южного Приаралья).— Докл. АН СССР, 154, № 4.
- Гарецкий Р. Г., Колесников Е. М., Муравьев В. И., Шлезингер А. Е. 1965. Об абсолютном возрасте складчатости фундамента центрального Устюрта.— Докл. АН СССР, 160, № 1.
- Головенок В. К. 1957. Об изменении протерозойских осадочных пород Патомского нагорья в процессе эпигенеза и начального метаморфизма.— Вестн. Лен. ун-та, № 2.
- Екцов Г. И., Игнатьев Н. А., Старков Н. П. 1952. К геолого-петрографической характеристике волконскоитовых месторождений Прикамья.— Зап. Всес. мин. об-ва, 81, вып. 3.
- Запорожцева А. С., Вишневская Т. Н., Глушинский П. И. 1963. Цеолиты меловых отложений севера Якутии.— Литол. и полезные ископ., № 2.
- Карпова Г. В. 1967. Глинистые минералы и постседиментационные изменения каменноугольных терригенных отложений Большого Донбасса.— Автореф. докт. дисс., М.
- Кац М. Я., Муравьев В. И. 1966. Плотности аутигенного кварца, ортоклаза и мусковита и их высокотемпературных модификаций.— В кн. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». М., изд-во «Наука».
- Копелиович А. В. 1958. Особенности эпигенеза песчаников могилевской свиты юго-запада Русской платформы и некоторые вопросы, с ним связанные.— Изв. АН СССР, серия геол., № 11.
- Копелиович А. В. 1965. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы.— Труды ГИН АН СССР, вып. 121.
- Копорулин В. И. 1962. Типы вторичных изменений гравийных пород угленосной толщи Иркутского бассейна и их возможная связь с подземными водами.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3.
- Коссовская А. Г. 1962. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилюйской впадины и Западного Верхоянья.— Труды ГИН АН СССР, вып. 63.
- Коссовская А. Г., Дриц В. А., Александрова В. А. 1963. К истории триоктаэдрических слюд в терригенных породах.— Литол. и полезные ископ., № 2.
- Коссовская А. Г., Логвиненко Н. В., ШUTOB В. Д. 1957. О стадиях формирования и изменения терригенных пород.— Докл. АН СССР, 116, № 2.
- Коссовская А. Г., ШUTOB В. Д. 1955. Зоны эпигенеза в терригенном комплексе мезозойских и верхнепалеозойских отложений Западного Верхоянья.— Докл. АН СССР, 103, № 6.
- Коссовская А. Г., ШUTOB В. Д. 1961. О корреляции зон регионального эпигенеза и метатенеза в терригенных и вулканогенных породах.— Докл. АН СССР, 139, № 3.
- Коссовская А. Г., ШUTOB В. Д. 1963. Фации регионального эпигенеза и метатенеза.— Изв. АН СССР, серия геол., № 7.
- Лазаренко Е. К. 1947. О галените и халцедоне в фосфоритовых конкрециях Подолии.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва при Львовск. ун-те, № 1.
- Лизалек Н. А. 1963. Вторичные изменения девонских пород Южно-Минусинской котловины.— Геол. и геоф., № 7.
- Логвиненко Н. В. 1957. О позднем диагенезе (эпигенезе) донецких карбоновых пород.— Изв. АН СССР, серия геол., № 7.
- Логвиненко Н. В. 1968. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., Изд-во «Наука».
- Милло Ж. 1968. Геология глин. Л., изд-во «Недра».
- Муравьев В. И. 1962. Эпигенетические изменения мезозойских отложений юго-востока Русской платформы.— Изв. АН СССР, серия геол., № 6.
- Перельман А. И. 1965. Геохимия эпигенетических процессов. М., изд-во «Недра».
- Пероззо Г. Н. 1961. Об эпигенетических изменениях в терригенных породах мезозоя центральной части Западно-Сибирской низменности.— Труды Сиб. н.-и. ин-та геол., геофиз. и мин. сырья, вып. 17.
- Пероззо Г. Н. 1967. Катагенез и глубинный эпигенез в гранулярных коллекторах нефти Усть-Балыкского месторождения.— В кн. «Постседиментационные преобразования осадочных пород Сибири». М., изд-во «Наука».

- Попов В. М. 1963. О природе минерализованных трещин, обогащенных зальбандов и полосчатых структур в рудах Джезказгана.— В кн. «Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований». М., Изд-во АН СССР.
- Прозорович Г. Э. 1967. К методике определения формирования месторождений нефти по эпигенетическим изменениям пород продуктивных пластов.— Бюлл. науч.-техн. информ., серия геол. мест. полезн. ископ., региональная геол., вып. 2.
- Прозорович Г. Э. 1968. Литология нефтеносных меловых отложений центральных и северных районов Западно-Сибирской плиты.— Автореф. докт. дисс. Томск.
- Пустовалов Л. В. 1940. Петрография осадочных пород. М., Изд-во АН СССР.
- Рожкова Е. В., Горбатов Г. А. 1966. К вопросу о типоморфизме минералов.— В кн. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». М., «Наука».
- Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР.
- Самойлов О. Я., Соколов Д. С. 1957. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод.— Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 3.
- Симанович И. М. 1964. О постседиментационном преобразовании шокшинских кварцито-песчаников.— Литол. и полезные ископ., № 1.
- Страхов Н. М. 1960. Основы литологии. Т. 1. М., Изд-во АН СССР.
- Страхов Н. М., Логвиненко Н. В. 1959. О стадиях осадочного преобразования, их наименование.— Докл. АН СССР, 125, № 2.
- Таусон Л. В., Студеникова З. В. 1959. Закономерности распределения свинца, цинка и молибдена в изверженных горных породах.— В кн. «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенеза». М., Изд-во АН СССР.
- Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И. 1966. Вторичные преобразования органического вещества в различных фациальных условиях.— Литол. и полезные ископ., № 5.
- Ферсман А. Е. 1935. Геохимия. Т. II. М.— Л., Гостоптехиздат.
- Фурман Е. П. 1954. О минералогии фосфоритовых месторождений Приднестровья.— Вопр. минер. осадочных образ., кн. 1.
- Холодов В. Н. 1968. Ванадий. М., изд-во «Наука».
- Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А. 1959. Эпигенные минералы как показатели времени прихода в песчаные промышленные коллекторы.— Докл. АН СССР, 125, № 5.
- Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А. 1960. Эпигенные минералы в песчаных породах продуктивных горизонтов и их влияние на коллекторские свойства.— Труды Ин-та горюч. ископ. АН СССР, № 1.
- Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А. 1961. О коррозии кварцевых зерен в случаях возможного влияния нефти на коллекторские свойства песчаных пород.— Докл. АН СССР, 140, № 5.
- Черников О. А. 1959. Литология нижнекаменноугольных отложений юго-западного обрамления Западно-Сибирской низменности.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 34, вып. 1.
- Черников О. А. 1965. О коэффициенте метаморфичности «С». Литол. и пол. ископ., № 2.
- Шутов В. Д. 1962. Зоны эпигенеза в терригенных отложениях платформенного чехла.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3.
- Шутов В. Д., Александрова В. А., Лосиевская С. А. 1966. Генетическая интерпретация полиморфных минералов каолинитовой группы в осадочных породах.— В кн. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». М., изд-во «Наука».
- Шутов В. Д., Долматова Т. В. 1961. Характер изменения каолинита в терригенных породах при глубинном эпигенезе.— В кн. «Труды 2-ой конференции по минералогии и петрографии в Праге».
- Щербаков А. В. 1968. Геохимия термальных вод. М., изд-во «Наука».
- Янишин А. Л. 1951. Взгляды А. Д. Архангельского на тектонический характер юго-восточного обрамления Русской платформы и современные представления по этому вопросу.— В кн. «Вопросы литологии и стратиграфии СССР. Памяти акад. А. Д. Архангельского». М., Изд-во АН СССР.
- Coombs D. S. 1954. The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland New Zealand.— Trans. Roy. Soc. New Zealand, 82.
- Coombs D. S., Ellis A. I., Fyfe N. S., Taylor A. M. 1959. The zeolite facies.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 17.
- Füchtbauer H. 1961. Zur Quarzneubildung in Erdöllagerstätten.— Erdöl und Kohle, 14, N 3.
- Füchtbauer H., Goldschmidt H. 1963. Beobachtungen zur Tonmineral—Diagenese.— Prot. Intern. Conf. Clay. Inst. Stockholm.
- Larsen G., Chilingar G. V. 1967. Diagenesis in Sediments. Amsterdam.
- Lowry W. D. 1956. Factors in loss porosity by quartzose Sandstones of Virginia.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 40, № 3.
- Pecham G. H., Crook K. A. W. 1960. The principle of diagenetic facies and some of its implications.— J. Geol., 68, № 4.
- Pettijohn J. 1949. Sedimentary rocks. New York.
- Taylor J. H. 1950. Pore space reduction in sandstones.— Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 34, N 4.
- Taylor J. H. 1964. Some Aspects of diagenesis.— Advancement Sci., 20, N 87.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ — ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОД

О СПЕЦИФИКЕ ФОРМИРОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В РАЗНЫХ ФАЦИАЛЬНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ ОБСТАНОВКАХ

А. Г. КОССОВСКАЯ, В. А. ДРИЦ, Т. Н. СОКОЛОВА

О НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ЗАДАЧАХ ИЗУЧЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Проблема генезиса глинистых минералов в осадочных породах продолжает оставаться актуальной, несмотря на многочисленные исследования и дискуссии, посвященные данному вопросу на протяжении двух последних десятилетий.

К настоящему времени накоплен огромный фактический материал, позволивший охарактеризовать состав глинистых пород и соответственно осветить новые стороны процесса осадкообразования. Однако данные только фазового состава как глинистых пород, так и современных осадков оказались сейчас уже недостаточными для того, чтобы можно было однозначно решать проблемы генезиса глинистых образований. Нередко один и тот же фактический материал допускает различную трактовку со стороны сторонников обломочного происхождения глинистых минералов и представителей противоположной концепции. Так, например, зональность в распределении глинистых минералов при движении от периферийных к центральным участкам бассейнов, часто фиксирующаяся как в древних, так и в современных осадках, одними исследователями (Ратеев, 1964; Weaver, 1958) рассматривается как результат дифференциального осаждения обломочных частиц, другими (Викулова, Звягин, 1965; Grim, Johns, 1954; Powers, 1959) — как следствие видоизменения структуры глинистых минералов и перехода одних модификаций в другие.

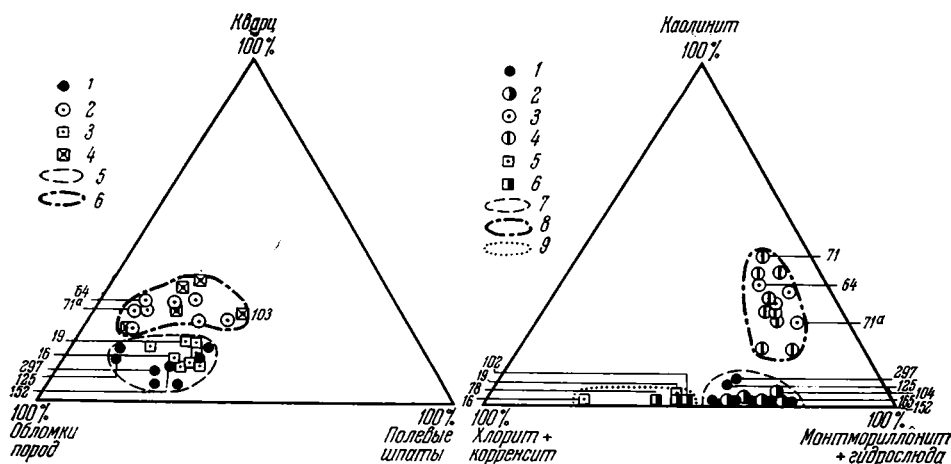
Сложность проблемы определяет необходимость применения новых аспектов изучения глинистых минералов осадочных пород, которые обеспечили бы более однозначную информацию об их генезисе. Одним из таких путей является изучение истории кристаллохимических преобразований главнейших высокодисперсных силикатов в различных геологических обстановках (Викулова, Звягин, 1965; Шутов, Долматова, 1961; Коссовская и др., 1963; Шутов и др., 1966; Карпова, 1967). Однако, несмотря на всю важность исследований этого типа, для создания генетической минералогии глинистых образований исчерпать всю проблему в целом они не могут, так как мономинеральные или близкие

к ним глинистые образования, необходимые для подобных работ, в осадочных породах довольно редки.

Ввиду этого, серьезное значение приобретает вторая задача — установление характерных парагенетических ассоциаций глинистых минералов, связанных с определенными петрографическими типами обломочного вещества и выяснения специфики состава этих ассоциаций в разных фациально-климатических обстановках и на разных уровнях эпигенеза. Подобного типа исследования были выполнены для глинистого вещества аркоз на примере угленосных формаций Сибири (Коссовская, 1962; Коссовская и др., 1963; Копорулин, 1966). В настоящей работе приводятся некоторые результаты изучения характера глинистого вещества другой крупной группы терригенных пород — граувакк.

АССОЦИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ГРАУВАККАХ

Цель работы — 1) установить ассоциации глинистых минералов, свойственные разным петрографическим типам граувакк, 2) выявить специфику преобразований первично однотипного тонкодисперсного вещества граувакк в различных фациально-климатических обстановках и на разных уровнях эпигенеза. Объектом исследования были пермские граувакки Предуральяского прогиба. Изучались породы угленосной формации Печорского угольного бассейна и одновозрастные красноцветные



Фиг. 1. Петрографический состав граувакк угленосной формации Печорского бассейна и красноцветной формации Оренбургского Приуралья

1 — диабаз-спилитовые граувакки Печорского бассейна; 2 — фельзитовые граувакки Печорского бассейна; 3 — диабаз-спилитовые граувакки Оренбургского Приуралья; 4 — фельзит-альбитофировые граувакки Оренбургского Приуралья; 5 — границы поля диабаз-спилитовых граувакк; 6 — границы поля фельзит-альбитофировых граувакк

Фиг. 2. Состав глинистых минералов цемента песчаников и аргиллитов в угленосной и красноцветной формациях

1 — 4 — угленосная формация Печорского бассейна: 1 — цемент диабаз-спилитовых граувакк, 2 — аргиллиты, ассоциирующие с диабаз-спилитовыми граувакками, 3 — цемент фельзитовых граувакк, 4 — аргиллиты, ассоциирующие с фельзитовыми граувакками; 5 — 6 — красноцветные формации Оренбургского Приуралья: 5 — цемент песчаников диабаз-спилитовых граувакк фации засоленных лагун, 6 — аргиллиты диабаз-спилитовых (обр. 78) и фельзитовых (обр. 102) граувакк фации засоленных лагун; 7 — поле глинистых минералов диабаз-спилитовых граувакк Печорского бассейна; 8 — поле глинистых минералов фельзитовых граувакк Печорского бассейна; 9 — поле глинистых минералов диабаз-спилитовых и фельзитовых граувакк в фациях засоленных лагун Оренбургского Приуралья

отложения меденосной формации Оренбургского Приуралья. Петрографический состав обломочного материала в породах обоих районов очень близок и представлен продуктами разрушения эффузивов и кремнистых образований зеленокаменных комплексов Уральского хребта (фиг. 1).

Отложения угленосной и красноцветной формаций принадлежат к типичным паралитическим накоплениям различных климатических зон гумидной в первом случае и аридной во втором. В составе формаций присутствуют различные фациальные типы пород, начиная от прибрежно-морских осадков, сменяющихся лагунно-заливными отложениями, и кончая типично континентальными аллювиально-дельтовыми накоплениями. Специфика климатического положения наиболее ярко проявляется в комплексе лагунно-озерных осадков, где в гумидном климате формируются угли и накапливаются породы, богатые растительным детритусом, а в аридном образуется комплекс терригенно-хемогенных осадков часто с доломитом и гипсом, свойственный накоплениям засоляющихся водоемов.

Таким образом, представилась возможность проследить судьбу первоначально однородного терригенного материала в разных климатических зонах, причем как в «нейтральных» прибрежно-морских и континентальных аллювиально-дельтовых фациях, так и в резко «контрастных» обстановках интенсивного кислого разложения в богатых растительностью лагунах и болотах гумидного климата и обстановках высокоминерализованных растворов засоляющихся водоемов аридной зоны.

В задачу исследования входило рассмотрение следующих вопросов: 1) состав ассоциаций глинистых минералов в цементе песчаников разного петрографического состава и их связь с ассоциациями глинистых минералов сопутствующих аргиллитов, 2) влияние фаций на состав глинистых минералов, 3) влияние эпигенеза.

УГЛЕНОСНАЯ ФОРМАЦИЯ ПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

В угленосной формации по составу преобладающих обломков эффузивов выделяется три основных типа граувакк:

а) диабазо-спилитовые граувакки с преобладанием обломков основных и средних эффузивов. Этот тип граувакк абсолютно преобладает в нижней части формации (нижняя половина воркутской серии $P_{1kg}-P_{2uf}$) и слагает отдельные прослои песчаников в верхней половине формации (верхи печорской серии — P_{2tat}).

б) фельзитовые граувакки с преобладанием обломков кислых эффузивов, имеющие максимальное распространение в верхней половине воркутской серии и низах печорской ($P_{2uf}+P_{2kz_1}$).

в) фтанитовые граувакки, состоящие из обломков кремнистых пород, широко развиты в печорской серии (P_{2tat}).

При дальнейшем описании мы остановимся на характеристике глинистых минералов, связанных с двумя первыми типами граувакк. Парагенетическая связь тонкодисперсного вещества цемента песчаников и аргиллитов выступает в них особенно отчетливо.

Общая мощность формации достигает 5000 м. Вверху развиты газовые угли с выходом летучих около 30%, внизу — тощие спекающиеся угли с выходом летучих до 10—7%. Большой диапазон эпигенетических изменений пород формации позволяет определить характер изменений ассоциаций глинистых минералов, свойственных каждому типу граувакк.

В цементе песчаников верхних горизонтов разреза, относящихся к зоне начального эпигенеза (табл. 1, обр. 125/61, 297/63), основными минералами являются хлорит и монтмориллонит. Формы кристаллизации глинистых минералов в поровых участках не вызывают сомнения в их аутигенном происхождении. По периферии пор развит хлорит, иногда постепенно, иногда с четким контактом переходящий в слабополяризующую тонкоагрегатную массу монтмориллонита со своеобразной «пестельчатой» структурой, в которой развиты кристаллики новообразованного альбита. Сопутствующие минералы — каолинит и гидрослюда.

Результаты рентгеновского изучения монтмориллонита (табл. 2), насыщенного Li, прокаленного при $t=250^\circ\text{C}$ и затем обработанного глицерином, показали, что в этом минерале содержатся нерегулярно чередующиеся монтмориллонитовые и бейделитовые межслоевые промежутки, так как на его дифракционной картине имеется нецелочисленная серия базальных отражений с $d=14,7\text{ \AA}$, $7,1\text{ \AA}$, $4,6\text{ \AA}$ и т. д.

Гидрослюды являются по существу смешанно-слоистыми образованиями, содержащими около 20% разбухающих слоев. Об этом свидетельствует характер изменений межплоскостных расстояний базальных отражений различным образом обработанных глин. Природные гидрослюды характеризуются значениями $d_{(001)}$ в области $10,7\text{—}10,5\text{ \AA}$, которые смещаются к $9,8\text{—}9,7\text{ \AA}$ после насыщения образцов глицерином и к $9,9\text{—}10,0\text{ \AA}$ после их прокаливания при $t=550^\circ$.

Таблица 1

Химический и минералогический состав образцов цемента песчаников и аргиллитов диабаз-спилитовых граувакк (фракция $<0,001\text{ мм}$) угленосной формации

Оксид	Порода верхней части разреза (зона начального эпигенеза)				Порода нижней части разреза (зона глубинного эпигенеза)			
	Цемент песчаников		Аргиллиты		Цемент песчаников		Аргиллиты	
	125/61	297/63	104/61	91/63	152/61	157/61	165/61	23/61
SiO ₂	45,90	47,51	53,04	51,03	47,70	46,50	51,30	47,82
TiO ₂	0,87	0,67	0,25	1,62	1,74	1,46	1,18	1,46
Al ₂ O ₃	20,35	21,54	20,05	23,23	22,66	23,38	19,98	22,64
Fe ₂ O ₃	2,56	4,73	6,25	2,66	2,49	2,34	2,20	3,15
FeO	7,16	3,80	1,85	2,14	6,19	4,94	5,23	5,78
CaO	0,83	0,10	0,82	0,46	0,62	1,98	0,56	0,41
MgO	5,81	4,76	2,43	2,23	5,20	3,72	4,39	4,24
Na ₂ O	0,39	0,36	0,28	0,42	1,24	0,80	1,04	0,89
K ₂ O	1,33	1,05	2,08	2,40	3,73	3,60	3,20	3,23
H ₂ O ⁺	8,87	6,84	6,09	7,14	5,83	6,43	6,16	6,73
H ₂ O ⁻	5,31	7,65	6,83	5,40	1,83	2,19	1,98	2,18
C	0,48	0,48	0,35	0,48	0,47	2,46	2,32	1,85
Сумма	99,86	99,59	100,51	99,32	99,70	99,80	99,57	100,36
Минералогический состав (%)								
Гидрослюда	18,6		28,4	32,6	41,30	40,40	37,0	36,50
Хлорит	33		19,5	14,7	34,80	27,50	28,50	32,90
Монтмориллонит	33,5		25,2	17,3	Нет	Нет	Нет	Нет
Каолинит	5,4		3,6	16,8	»	»	»	»
Кварц	2,3	Не опр.	4,9	4,9	3,4	7,31	11,20	6,50
Альбит	3,2		2,6	3,2	10,2	6,54	8,6	7,50
Прочие	7,5	2,5	8,15	7,96	5,14	8,23	6,10	6,16
Остаток SiO ₂ +H ₂ O			10,74	10,2	15,0	10,0	18,60	10,44

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности отражений на рентгенограммах образцов угленосной формации

Природный ориентированный*		Ориентированный, насыщенный гли- церином*		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$ *		Насыщенный Li *		Ориентированный, насыщенный гли- церином**		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$ **	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
		10	17,6					10	17,8		
10	14,6	4	13,8	10	13,8	10	14,7	—	—	1	13,3
4	10,2	4	9,8	9	9,9		—	6	9,3	7	9,9
—	—	5	8,9	—	—		—	—	—	—	—
10	7,2	10	7,2	1	7,1	5	7,0	3	7,3	—	—
—	—	5	5,9	—	—		—	1	5,9	—	—
5	5,0	1	4,99	4	5,1	2	4,9	—	—	2	4,9
5	4,7	6	4,7	5	4,8	2	4,7	—	—	2	2
1	4,49	5	4,47	2	4,48		—	5	4,48	5	4,48
2	4,26	1	4,22	2	4,27		—	3	4,22	2	4,24
9	3,55	10	3,55	1	3,53	4	3,55	5	3,51	—	—
7	3,34	7	3,34	10	3,36	2	3,33	8	3,34	10	3,34
2	3,19	3	3,18	9	3,18			—	—	6	3,23
5	2,99	5	2,95	—	—			2	2,97	1	2,99
4	2,84	4	2,84	—	—			—	—	1	2,76
1	2,58	1	2,56	2	2,56			5	2,56	3	2,58
2	2,485	1	2,485	—	—			—	—	—	—
2	2,388	2	2,409	1	2,446			1	2,441	2	2,441
—	—	2	2,248	—	—			1	2,248	1	2,285
1	2,128	3	2,128	1	2,128			1	2,108	2	2,120
5	2,004	—	—	—	—			2	1,990	2	1,976
2	1,895	2	1,895	2	1,901			1	1,892	—	—
4	1,821	2	1,824	3	1,818			2	1,813	2	1,816
5	1,666	5	1,666	3	1,669			3	1,668	3	1,668
								1	1,537	2	1,541
								5	1,499	3	1,503

* Обр. 125/61 цемент.

** Обр. 104/61 аргиллит.

В цементе песчаников нижних горизонтов происходят изменения минералогического состава, т. е. исчезает монтмориллонит и каолинит, в 2,5—3 раза увеличивается количество гидрослюда и альбита; содержание хлорита остается приблизительно тем же, что в верхних горизонтах (см. табл. 1, фиг. 2, обр. 152/61, 157/61 и др.).

Минералогические изменения цемента вполне понятны по хорошо известным фактам эпигенетических преобразований обломочных компонентов песчаных пород в условиях постепенно повышающихся температур и давлений (Коссовская, Шутов, 1963; Andreatta, 1954). Формирование хлорита происходит на первых этапах начального эпигенеза за счет раннего внутрислойного растворения фемических минералов — наиболее нестойких компонентов терригенных пород. Гидрослюда формировались позднее, так как источником щелочей для них были плагиоклазы, растворение которых осуществлялось уже в глубинном эпигенезе. Монтмориллонит с высоким зарядом в тетраэдрических слоях является потенциально идеальным «сырьем» для их образования.

О характере и динамике процесса гидрослюдизации судить трудно, так как диабаз-спилитовые граувакки встречаются в виде отдельных

Таблица 3

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности отражений
на рентгенограммах образцов диабазово-спилитовых граувакк

152/61 цемент				157/61 цемент				165/61 аргиллит			
Ориентированный, насыщенный глицерином		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$		Ориентированный, насыщенный глицерином		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$		Ориентированный, насыщенный глицерином		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
5	14,3	8	13,8	6	14,2	8	13,8	4	14,2	8	13,7
9	9,99	7	10,1	10	9,99	10	10,0	4	10,0	8	10,2
10	7,1	—	—	9	7,13	5	7,13	5	7,13	1	6,9
3	5,0	5	5,0	5	5,1	6	5,0	3	5,0	5	4,99
2	4,7	—	—	5	4,8	1	4,8	3	4,7	—	—
1	4,5	1	4,5	1	4,52	2	4,52	1	4,50	4	4,48
2	4,27	2	4,20	2	4,27	2	4,28	3	4,24	4	4,22
1	4,04	1	4,03	2	4,09	1	4,03	1	4,01	1	4,01
—	—	1	3,73	—	—	2	3,76	—	—	3	3,72
5	3,54	2	3,49	8	3,59	3	3,53	5	3,51	2	3,49
10	3,35	10	3,34	9	3,34	10	3,35	10	3,34	10	3,34
4	3,20	4	3,20	5	3,21	3	3,18	3	3,18	4	3,16
0,5	3,09	—	—	1	3,19	1	3,08	1	3,04	1	3,05
0,5	2,96	1	2,93	1	2,990	1	2,97	1	2,93	1	2,92
1	2,83	1	2,77	2	2,85	2	2,84	3	2,83	1	2,77
0,5	2,68	—	—	2	2,70	1	2,70	1	2,67	—	—
3	2,56	1	2,56	2	2,57	2	2,56	3	2,56	3	2,57
2	2,457	—	—	2	2,465	2	2,454	3	2,446	3	2,446
2	2,388	1	2,398	2	2,398	2	2,398	3	2,368	1	2,388
0,5	2,270	1	2,275	1	2,299	2	2,285	2	2,280	2	2,285
2	2,120	2	2,124	3	2,142	3	2,126	3	2,120	3	2,120
3	1,994	3	1,997	4	2,013	4	1,997	5	1,990	4	1,970
1	1,883	1	1,892	3	1,901	3	1,889	2	1,880	—	—
2	1,810	2	1,810	4	1,820	3	1,817	4	1,807	4	1,810
0,5	1,727	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	1,654	2	1,657	4	1,674	4	1,669	4	1,659	4	1,661
3	1,535	2	1,535	—	—	—	—	4	1,533	4	1,537
2	1,497	1	1,508	—	—	—	—	3	1,495	2	1,502

пластов только в верхах формации и слагают ее нижнюю часть. Однако резкое исчезновение монтмориллонита в цементе на глубинах около 1200—1300 м (зона развития марки ПЖ углей) и появление на этом уровне гидрослюд с содержанием монтмориллонитовых слоев около 20% свидетельствуют о том, что этот процесс имеет скорее всего дискретный характер. Гидрослюды, содержащие около 20% разбухающих слоев с базальным рефлексом $d_{(001)}$, в природном состоянии равным 10,7—10,5 Å. в насыщенном дающие рефлексы с $d=9,8$ Å ($d_{(001)}$ гидрослюды + $d_{(002)}$ монтмориллонита), являются, видимо, очень устойчивой фазой и встречаются в разрезе на протяжении почти 3000 м, начиная от зоны углей марок ПЖ и кончая зоной развития коксующихся и тощих спекающих углей. Широкая распространенность гидрослюды, содержащих до 20% разбухающих слоев в отложениях разного возраста и разных регионов, подтверждает исключительную стабильность данных образований в осадочных породах. Даже в самых нижних горизонтах с марками углей, близкими к полуантрацитам (выход летучих около 6—7%), некоторое количество разбухающих слоев в структуре гидрослюды сохраняется (табл. 3, обр. 152/61).

**Глинистые минералы цемента песчаников
фельзитовых граувакк**

Основным минералом цемента является гидрослюда, образующая крустификационные каемки вокруг обломочных зерен или петельчато-пластинчатые агрегаты; ассоциирует с новообразованным кварцем, альбитом, стопочковидными выделениями каолинита. Характерна незначительная роль хлорита и отсутствие монтмориллонита в виде самостоятельной фазы (табл. 4, обр. 64/61, 71а/61).

Таблица 4

**Химический и минералогический состав образцов цемента песчаников и аргиллитов
фельзитовых граувакк угленосной формации**

Оксид	Нейтральная фация						Фация болот		Цемент песчаников, измененных в эпигенезе
	Цемент песчаников		Аргиллиты				Аргиллиты подугольные		
	64/61	71а/63	66/61	72/61	62/63	75/63	71/63	80/63	
SiO ₂	55,17	52,93	53,96	52,67	53,18	52,72	52,57	51,94	51,97
TiO ₂	1,12	0,98	0,94	1,39	0,85	1,06	1,01	0,90	0,91
Al ₂ O ₃	25,05	24,71	22,04	22,28	22,01	24,24	26,04	26,15	24,97
Fe ₂ O ₃	0,86	0,70	1,75	1,00	2,13	0,64	1,36	1,33	2,22
FeO	1,90	1,96	3,03	3,35	2,94	2,10	1,80	1,32	0,98
CaO	0,34	0,52	0,55	0,25	0,43	0,46	0,34	0,50	0,07
MgO	1,79	1,63	2,07	2,45	2,05	1,93	1,71	1,52	2,25
Na ₂ O	0,53	0,23	0,34	0,61	0,16	0,19	0,19	0,19	0,54
K ₂ O	2,96	3,50	3,67	3,38	3,60	3,80	3,00	3,40	5,23
H ₂ O ⁺	6,75	7,93	6,02	6,06	8,17	6,30	9,16	5,93	5,66
H ₂ O ⁻	2,04	2,77	2,47	2,66	1,21	3,65	0,19	3,42	4,22
C	0,86	Нет	0,64	0,10	2,25	1,52	1,72	1,73	0,43
CO ₂	0,03	1,45	2,67	3,00	Нет	Нет	0,02	Нет	0,04
Сумма	99,41	99,36	100,15	99,23	98,0	98,63	99,10	98,38	99,52
Минералогический состав (в %)									
Гидрослюда	33	40,3	41	37,3	41,2	43,7	35,2	27,3	50,5
Хлорит	10,5	10,3	16,7	15,9	12,7	10,8	10,7	8,7	11,7
Монтмориллонит	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Каолинит	26,8	17,4	10,2	11,9	10,9	15,4	28,6	36,2	4,1
Кварц	7,50	6,25	13,3	7,3	7,7	8,2	7,30	6,02	Не опр.
Альбит	4,6	1,5	2,6	5,2	1,5	1,6	1,6	1,6	4,2
Прочие	2,0	2,43	4,2	4,5	3,1	2,5	2,8	2,6	1,38
Остаток	15,6	21,8	11,9	27,9	21,7	17,7	13,9	4,6	28,1

Рентгеноструктурный анализ (табл. 5) показывает некоторое своеобразие гидрослюдистого минерала, выражающееся в том, что слюдистые и монтмориллонитовые межслоевые промежутки, вероятно, имеют тенденцию к упорядоченному чередованию, так как на дифракционной картине насыщенных глицерином образцов постоянно имеются два пика с $d=11,6 \text{ \AA}$ и $d=9,7 \text{ \AA}$, которые после прокаливании имеют $d=9,9 \text{ \AA}$. В природном состоянии на дифракционной картине образца имеется пик с $d=10,5-10,8 \text{ \AA}$.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности отражений на рентгенограммах образцов фельзитовых граувакк

71/63 цемент				80/63 аргиллит				247/61 цемент							
Природный, ориентированный		Ориентированный, насыщенный глицерином		Ориентированный, насыщенный глицерином		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$		Природный, ориентированный		Ориентированный, насыщенный глицерином		Ориентированный прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$			
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
5	14,4	6	14,6	1	14,0	2	13,8	1	14,4	1	14,3	2	13,9		
6	11,9	4	11,9	2	11,6	—	—	—	—	3	11,6	—	—		
6	10,2	6	10,0	2	9,8	10	10,1	10	10,8	10	9,8	10	10,0		
10	7,2	10	7,3	10	7,1	1	7,1	4	7,1	3	7,2	—	—		
5	5,0	5	5,0	2	4,99	5	5,0	6	4,99	1	5,4	5	5,1		
4	4,7	5	4,7	1	4,7	—	—	1	4,7	3	4,8	—	—		
5	4,29	5	4,30	3	4,26	3	4,24	2	4,22	1	4,29	1	4,31		
8	3,58	9	3,58	9	3,58	1	3,52	2	3,52	2	3,57	1	3,57		
9	3,35	9	3,36	10	3,34	10	3,34	8	3,34	9	3,36	10	3,35		
1	3,08	—	—	—	—	1	2,99	1	3,18	2	3,19	1	3,07		
1	2,82	1	2,86	1	2,84	—	—	1	2,83	—	—	—	—		
2	2,57	1	2,59	1	2,56	1	2,59	1	2,55	1	2,54	2	2,55		
2	2,451	2	2,469	2	2,452	2	2,441	1	2,446	—	—	—	—		
3	2,393	2	2,393	1	2,373	—	—	1	2,373	—	—	—	—		
1	2,279	1	2,298	1	2,280	1	2,280	1	2,271	—	—	1	2,261		
1	2,225	1	2,252	—	—	1	2,221	—	—	—	—	—	—		
3	2,124	3	2,128	2	2,120	2	2,112	2	2,120	1	2,140	1	2,161		
5	1,990	4	1,990	3	1,980	2	1,976	4	1,997	4	1,994	3	2,008		
1	1,892	2	1,901	1	1,892	1	1,880	1	1,892	1	1,895	1	1,908		
4	1,815	3	1,820	3	1,813	3	1,813	2	1,807	1	1,806	1	1,817		
5	1,664	4	1,668	3	1,664	3	1,664	4	1,650	3	1,659	2	1,668		
4	1,544	5	1,543	3	1,537	3	1,535	1	1,535	1	1,540	1	1,537		
1	1,499	1	1,499	1	1,495	1	1,495	1	1,499	1	1,501	1	1,509		

Гидрослюдистый смешанно-слоистый минерал встречается впервые в фельзитовых граувакках в верхней части разреза примерно на том же уровне, что и монтмориллонит в диабаз-спилитовых граувакках. Данных о том, проходил ли минерал первоначальную монтмориллонитовую стадию существования или возник как синтетическое новообразование, у нас нет. Можно только утверждать, что процесс формирования этого минерального образования проходил довольно рано, в первые этапы начального эпигенеза, а возможно, начался даже в диагенезе. Необходимое количество калия в данном случае обеспечивалось процессом ранней раскристаллизации стекловатого базиса обломков кислых эффузивов, богатых щелочами.

Каолинит встречается в цементе песчаников примерно до глубины около 3500 м, ниже, в зоне тощих углей, он постепенно исчезает (обр. 247/61). Оценить долю новообразованного и обломочного каолинита трудно. Показателем присутствия обломочного каолинита может служить его нахождение в глинах «нейтральных» фаций, составляющее небольшую, но постоянную величину около 10%. В цементе песчаников формы кристаллизации каолинита говорят скорее об его аутигенной природе, особенно в породах, тяготеющих к фациям заболачивающихся водоемов, богатых растительными остатками, где каолинит часто ассоциирует с сидеритом.

Обращает внимание удивительное сходство состава аргиллитов с составом цементав песчаников в соответствующих петрографических группах пород (см. табл. 1, 4 и фиг. 1, 2).

Аргиллиты, ассоциирующие в верхней части комплекса с диабаз-спилитовыми граувакками, характеризуются набором тех же глинистых минералов, которые присутствуют в цементе песчаников; некоторые отличия имеются только в количественных соотношениях компонентов (см. табл. 1, обр. 104/61). В нижних горизонтах разреза, в эпигенетически измененных породах (обр. 165/61) даже эта разница сглаживается, и аргиллиты практически имеют тот же минеральный состав, что цемент песчаников. То же мы наблюдаем в аргиллитах фельзитовых граувакк (см. табл. 4, обр. 62/63, 75/63).

Важно подчеркнуть, что не только набор минералов, но и характеристика главных минеральных видов оказывается очень близкой. Кристаллохимические особенности монтмориллонита в песчанике (см. табл. 1, обр. 125/61) и аргиллите (обр. 104/61) очень близки; тоже относится к хлориту. Гидрослюдистый минерал «с раздваивающимися рефлексами» фельзитовых граувакк идентичен как в составе цемента песчаников (см. табл. 4, обр. 71а/63), так и в аргиллитах (обр. 80/63, 62/63).

Влияние фациальных условий проявляется отчетливо только в «контрастных фациях», в частности, в обстановках, богатых растительным материалом, где наблюдается резкое увеличение содержания каолинита. Особенно наглядно это проявляется в подугольных глинах обр. 80/63, 62/62, где содержание каолинита достигает 35—40%.

Влияние эпигенетической переработки выражается в исчезновении монтмориллонита как в цементе песчаников, так и в глинах в зоне газовых углей (выход летучих около 30%) на глубинах около 1300—1500 м и каолинита в зоне тощих углей (выход летучих 13—14%) на глубине около 3500 м. Оба минерала переходят, по-видимому, и главным образом в гидрослюд, так как содержание последней (особенно в цементе песчаников) в нижних горизонтах существенно возрастает, хлорита остается довольно постоянным.

КРАСНОЦВЕТНАЯ МЕДЕНОСНАЯ ФОРМАЦИЯ ОРЕНБУРГСКОГО ПРИУРАЛЬЯ

В составе формации отчетливо снизу вверх выделяются четыре крупных литологических комплекса: 1) нижний красноцветный терригенно-хемогенный лагунный комплекс (P_{2uf}), формировавшийся в условиях бассейнов с повышенной соленостью; в составе комплекса распространены породы широкого гранулометрического спектра, начиная от песчаников с доломитовым и гипсовым цементом, кончая доломитовыми мергелями и прослоями собственно хемогенных пород-доломитов и гипсов, 2) морской комплекс (P_{2kz_1}), сложенный терригенно-глинистыми породами, чередующимися с известняками с нормальной морской фауной, 3) верхний лагунный комплекс ($P_{2kz_1}-P_{2tat}$) по составу слагающих пород и условиям формирования очень близкий к нижнему лагунному комплексу, 4) континентальный аллювиально-дельтовый комплекс (P_{2tat_2}).

В этой статье мы рассмотрим состав глинистых минералов только трех первых комплексов, ограничившись примерно тем же стратиграфическим объемом разреза, что был использован при описании угленосной формации.

По петрографическому составу выделяются две группы граувакк, идентичные или очень близкие описанным выше породам угленосной формации: диабаз-спилитовые и фельзит-альбитофировые. Последние отличаются от фельзитовых граувакк угленосной формации большим содержанием плагиоклазов и обломков альбитофиров (см. фиг. 2). Сохраняется и общий план распределения двух петрографических типов граувакк в разрезе: в нижней половине доминируют граувакки более основного состава, в верхней — кислого. Точнее, нижний лагунный и морской комплексы характеризуются распространением диабаз-спилитовых граувакк, верхний лагунный комплекс в нижней половине сложен диабаз-спилитовыми граувакками (P_2kz_2), в верхней (P_2tat_1) — фельзит-альбитофировыми. Переходя к характеристике глинистых минералов пород красноцветной формации, необходимо сразу же подчеркнуть одну из важнейших особенностей. Зависимость состава глинистых минералов от первичного характера обломочного вещества здесь практически не проявляется, она полностью затушевывается и подчиняется контролю физико-химических условий различных фациальных обстановок.

При идентичном первичном составе обломочного материала ассоциации глинистых минералов в нижнем осолоненно-лагунном и морском комплексах совершенно различны. И, наоборот, несмотря на разный петрографический состав обломочного вещества в породах верхней и нижней частях верхнего осолоненно-лагунного комплекса ассоциации глинистых минералов как в диабаз-спилитовых, так и в фельзитовых граувакках сохраняются постоянными. Это обстоятельство делает целесообразным дать описание ассоциаций глинистых минералов по двум главнейшим типам фациально-литологических комплексов: осолоненно-лагунному и морскому.

Глинистые минералы нижнего (P_{2uf}) и верхнего (P_2kz_2 — P_2tat) лагунных комплексов

В отложениях осолоняющихся водоемов в различных гранулометрических типах пород, начиная от песчаников и кончая тонкоотмученными терригенно-хемогенными и хемогенными доломито-гипсовыми породами, присутствует своеобразная ассоциация глинистых минералов, на характеристике которых следует остановиться подробнее. Главнейшими компонентами этой ассоциации являются различные структурные разновидности магнезиальных хлоритов, встречающиеся обычно в виде как неупорядоченных, так и упорядоченных смешанно-слоистых образований типа корренсита; своеобразные «зеленые» гидрослюда, объединенные под наименованием железистые иллиты, характеристика которых дана в одной из статей настоящего сборника (А. Г. Коссовская, В. А. Дриц); минералы группы палыгорскита и триоктаэдрические монтмориллониты встречаются, как правило, только в хемогенных породах в виде примеси к названным выше основным компонентам. Доминирующая роль принадлежит группе магнезиальных хлоритов, а также минералам типа корренсита, на характеристике которых целесообразно остановиться несколько подробнее, так как в нашей литературе эта минеральная группа почти не описана.

О термине корренсит

Минералы группы магнезиальных хлоритов, содержащих «подвижные» межслоевые промежутки и обычно объединяемые под наименованием корренситы, пользуются широким распространением среди терригенно-эвапоритовых формаций различного возраста и различных регионов. Можно с полным основанием считать, что эта группа минералов

имеет такое же индикаторное значение для эвапоритовых формаций, как каолинит для угленосных. Остановимся коротко на рамках, которыми целесообразно ограничивать данное семейство минералов. В известной книге под редакцией Брауна (1965) отмечается, что термин корренсит применяется различными авторами к разным 28 Å минералам триоктаэдрического типа. В частности, автор термина корренсит Липпман (Lippman, 1954, 1956) по существу описал под этим наименованием два несколько отличающихся минерала: в одном случае было упорядоченное чередование 1:1 слоев хлорита и разбухающего хлорита, в другом — хлорита-вермикулита.

Близкого типа упорядоченные минералы хлорит — монтмориллонит были описаны Бредли и Уивером (Bradley, Weaver, 1956) в пенсильванских отложениях Колорадо, Тукером (Tooker, 1962) — в пенсильванской терригенно-карбонатной формации Окир штата Юта, Мартином-Вивальди и Мак Юном (Martin-Vivaldi, Mac Ewan, 1957, 1960) — в цехштейне Испании, Петерсоном (Peterson, 1962) — в верхнемиссисипских карбонатных отложениях штата Тенесси и Лука (Lucas, 1962) в терригенно-эвапоритовой формации триаса Франции и Марокко.

Эти многочисленные находки в фациально близких отложениях позволяют сейчас довольно четко определить группу минералов, объединяемую термином корренсит. К этому семейству относятся генетически однотипные 28 Å упорядоченные смешанно-слойные минералы, характерной особенностью которых является высокая магнетиальность хлоритовой «основы», присутствие подвижных межслойных промежутков типа монтмориллонита, подвижного хлорита или вермикулита и, наконец, их широкая распространенность в терригенно-карбонатных и эвапоритовых отложениях засоляющихся водоемов различного характера.

В табл. 6 сведены изменения значений базального рефлекса $d_{(001)}$ при разных обработках для представителей семейства корренситов. Обращает внимание, что собственно корренсит (хлорит — разбухающий хлорит) встречается относительно редко, он был встречен только Липпманом (Lippmann, 1954) и Мартином-Вивальди (Martin-Vivaldi, Mac Ewan, 1957) в триасовых глинах Каталонии (Испания). Значительно чаще встречаются смешанно-слойные образования типа хлорит-триоктаэдрический монтмориллонит, обнаруженные Лука (Lucas, 1962) во многих породах, Бредли и Уивером (Bradley et Weaver, 1956), Петерсоном (Peterson, 1962) и авторами настоящей работы.

Таблица 6

Изменения $d_{(001)}$ корренситов, описанных в терригенно-карбонатных и эвапоритовых формациях

Автор	Характеристика $d_{(001)}$ в Å				Возраст и характеристика отложений
	Природный	Насыщенный глицеринном	Прокаленный	Минерал	
Lippmann, 1954	28,3	32—33	28	Хлорит—разбухающий хлорит	Цехштейн, ФРГ
Martin-Vivaldi, Mac Ewan, 1957	30	32—32,7	28,5		
Bradley et Weaver, 1956	29	31	23	Хлорит—монтмориллонит (вермикулит—монтмориллонит)	Пенсильванские отложения района Колорадо
Lucas, 1962	28	32	24		
А. Г. Коссовская, В. А. Дриц, Т. Н. Соколова	28,4	32	22,3		Триасовые отложения Франции и Марокко Пермские отложения Приуралья

Другие типы триоктаэдрических 28А — 30А минералов, описанные Ирли и Мильном (Earley, Miln, 1956) в минералах базальтов, В. А. Дрицем и А. Г. Коссовской (1963) в цементе меловых песчаников Приверхоянья и других мест, несмотря на некоторую структурную схожесть с корренситами, составляют самостоятельную генетическую группу (или скорее группы), формирующуюся за счет фемических компонентов, либо синтетическим путем, либо путем трансформации богатых железом и магнием минералов со слоистой структурой (биотитов).

Одним из авторов (Коссовская, 1966) все эти разнообразные упорядоченные смешанно-слоистые триоктаэдрические минералы были ошибочно отнесены в единую генетическую группу корренситов.

**Глинистые минералы цемента диабаз-спилитовых
и фельзит-альбитофировых граувакк
нижнего и верхнего лагунных комплексов**

Весь разрез описываемой формации относится к зоне начального эпитезиса. Структуры песчаных пород преобразованы очень слабо, основные изменения — разъедание и метасоматическое замещение обломочных компонентов хемогенным цементом. Выделяются песчаники: а) с поровым или пойкилитовым хемогенным цементом, последним чаще всего служит гипс в различных сочетаниях с ангидридом и доломитом (обр. 19/63) и б) с поровым или пленочно-поровым глинистым и глинисто-хемогенным цементом (обр. 16/63). В обоих случаях основным компонентом глинистого вещества является корренсит. Песчаники, поровые участки которых бывают заполнены только корренситом, сравнительно редки. Почти всегда присутствует гипс, который либо заполняет центральные участки пор, либо локализуется в виде отдельных крупных вкрапленников в породе.

Корренсит в шлифах имеет тонковолокнистое фиброподобное строение, окрашен в светло-зеленоватый цвет, двупреломление очень низкое, в отдельных участках утолщенные волокна слабо плеохроируют и двупреломляют в темно-серых, иногда несколько аномальных цветах. Чешуйки редко образуют «облекающие» каемки вокруг обломочных зерен, обычно они ориентированы перпендикулярно поверхности обломков. В центральных участках минерал приобретает иногда пластинчатое строение, иногда встречаются округлые выделения опала, но чаще всего центральные участки заполнены пластинчатым или тонковолокнистым гипсом. В последнем случае «фиброподобная» текстура глинистого минерала как бы продолжается в гипсе. В песчаниках с пойкилитовым гипсовым цементом корренсит в шлифах не фиксируется и обнаруживается только в иммерсионных препаратах в виде тонких, довольно крупных пластин (до 0,05 мм) тетрагонального габитуса. Можно предположить, что эти тонкие пластины формируются и располагаются на границах раздела крупных кристаллов гипса и в шлифах не заметны. У чешуек, выделенных из песчаников с корренситовым цементом, показатель преломления около 1,57, двупреломление очень низкое, в хороших пластинках удается получить псевдоодноосную фигуру с отрицательным знаком.

Минералы корренситовой группы встречаются как в сероцветных, так и в красноцветных песчаниках. В последнем случае все обломочные зерна оконтурены как бы оболочками тонкодисперсного железистого вещества, проникающего и разрушающего поверхностную часть зерен. Контакт большинства зерен с глинистым цементом четкий, но иногда некоторые обломки пород, разрушенные тонкодисперсными гидроокислами железа, замещаются глинистым минералом.

Компонентом, постоянно сопровождающим группу хлорит-корренситовых минералов, является гидрослюда типа железистого иллита, со-

Таблица 7

Химический состав глинистого вещества пород красноцветной формации

Окисел	Диабаз-спилитовые граувакки							Фельзитовые граувакки			
	Фация засоляющихся лагун				Морские фации			Прибрежно-континентальные фации		Фация засоляющихся водоемов	
	Обр. 16/63 цемент песчаника	Обр. 19/63 цемент песчаника	Сбр. 37/63 мергель	Обр. 78/63 глина	Обр. 46/63 цемент песчаника	Обр. 63/63 цемент песчаника	Обр. 37а/63 глина	Обр. 120/63 глина	Обр. 139/63 глина	Обр. 104/63 глина	Обр. 102/63 мергель
SiO ₂	43,20	45,76	49,77	48,02	54,86	56,10	48,62	47,25	51,63	46,00	46,98
TiO ₂	1,00	1,23	1,08	1,23	2,58	3,12	1,03	1,03	1,29	1,11	1,02
Al ₂ O ₃	14,07	16,72	15,44	14,97	18,11	14,17	18,85	16,89	15,22	14,43	15,65
Fe ₂ O ₃	5,23	6,67	4,41	4,82	2,12	2,87	3,63	10,51	9,03	8,82	4,98
FeO	3,21	2,67	2,45	2,79	0,83	1,32	2,98	1,19	0,77	1,54	2,64
CaO	0,84	1,93	0,60	0,66	0,84	1,22	0,73	0,61	0,91	0,76	0,66
MgO	14,07	8,16	9,17	10,05	1,92	2,70	5,24	4,19	2,73	9,09	9,80
Na ₂ O	0,54	0,68	0,88	0,63	0,89	1,13	0,57	0,85	0,96	0,68	0,80
K ₂ O	1,73	2,82	2,93	2,62	3,07	3,26	3,55	2,98	2,88	2,78	3,13
H ₂ O ⁺	9,90	7,05	5,93	6,95	8,16	7,20	8,69	8,67	9,06	9,80	6,61
H ₂ O ⁻	4,82	6,16	5,72	6,28	4,62	5,15	3,33	4,73	5,50	4,68	5,99
CO ₂	0,03	Нет	0,02	нет	0,12	нет	0,30	нет	0,21	0,41	0,04
C	0,84	0,10	1,69	1,04	2,03	1,53	2,03	0,72	0,47	0,49	1,36
Сумма	99,48	99,95		100,06	99,95	99,85	99,56	99,62	100,66	100,57	
Кварц	2,36	4,38	5,80	4,78	7,70	9,04	8,52	4,60	6,38	3,94	4,44
Минералогический состав (в %)											
Гидрослюда	20	32	33	30	32	—	38	—	—	—	35
Хлорит и корренсит	60	40	30	43	7	—	20	—	—	—	35
Монтмориллонит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Нет
Каолинит	—	—	—	—	20	—	10	—	—	—	Нет
Альбит (анальцит)	5	6,4	8,15	5,8	8,25	—	5	—	—	—	7,5
Кварц	2,4	4,28	5,8	4,78	7,7	—	8,5	—	—	—	4,5
Избыток SiO ₂ + H ₂ O	3	4	3	3	4,7	—	4,6	—	—	—	15
Прочие	8	12	12	12	10	—	13	—	—	—	3

ставляющая, по данным расчета химических анализов, до 20—30% (табл. 7). В цементе песчаников гидрослюда встречается в виде зеленоватых, удлинённых, хорошо окристаллизованных пластинок, длиной до 0,05—0,07 мм, имеющих ту же крустификационную ориентировку в поровых участках, что и хлоритовый минерал, но резко выделяющихся на его фоне четкой конфигурацией пластинок с несколько большим светопреломлением и более интенсивной окраской.

Формы кристаллизации корренсита и гидрослюда свидетельствуют о том, что формирование их происходило синтетическим путем в диагенезе, в результате осаждения из высокоминерализованных растворов при возможном участии ассимилированного поровыми водами первичного тонкодисперсного обломочного вещества.

Рентгеноструктурный анализ показал присутствие упорядоченного смешанно-слоистого минерала типа корренсита, состоящего из чередования хлоритовых и монтмориллонитовых слоев (табл. 8). Корренсит индексируется по базальному отражению $d_{(001)}$ равному 28,4 Å в природ-

Таблица 8

Межплоскостные расстояния и интенсивности отражений на рентгенограммах глинистого

120/63				104/63				46/63					
Ориентированный, насыщенный глицирином		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$		Ориентированный, насыщенный глицирином		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$		Ориентированный, насыщенный глицирином		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$		Прокипяченный в HCl	
3	14,2	4	14,0	5	15,5	3	13,5	1	14,4	1	13,7		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
8	9,8	10	10,1	5	10,0	5	10,1	4	10,0	9	9,9	3	10,8
—	—	—	—	1	8,1	—	—	—	—	—	—		
5	7,1	1	7,1	3	7,0	1	7,2	10	7,2			10	7,3
—	—	—	—	—	—	—	—	1	6,4				
1	4,9	4	4,9	1	4,9	2	4,9	1	4,9	3	4,9		
2	4,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		2	4,50	4	4,50	3	4,48	1	4,48	3	4,48	1	4,52
4	4,22	2	4,26	1	4,16	1	4,24	3	4,22	3	4,22	4	4,26
—	—	—	—	—	—	—	—	1	3,80	2	3,78	1	3,81
1	3,72	1	3,72	—	—	1	3,70	—	—				
3	3,54	2	3,54	4	3,54	—	—	5	3,57	1	3,51	9	3,59
10	3,34	10	3,34	10	3,34	10	3,34	9	3,34	10	3,34	10	3,36
1	3,17	2	3,19	3	3,19	2	3,17	3	3,19	3	3,19	5	3,22
—	—	—	—	2	2,96	1	2,99	1	2,96	2	2,96	2	2,99
1	2,84	1	2,84	1	2,85	1	2,87	—	—	—	—		
5	2,69	5	2,69	3	2,70	3	2,69	1	2,67	—	—		
1	2,55	3	2,52	4	2,57	3	2,55	3	2,55	2	2,57	2	2,59
—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,468	1	2,457	1	2,474
1	2,409	1	2,368	3	2,388	2	2,393	2	2,378	1	2,383	2	2,393
1	2,212	2	2,199	1	2,203	1	2,199	—	—	—	—		
1	2,120	1	2,136	1	2,120	1	2,112	2	2,120	2	2,120	2	2,136
1	1,987	2	1,994	3	1,987	2	1,987	3	1,987	2	1,987	2	1,997
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,886	1	1,886	1	1,898
1	1,827	2	1,830	3	1,836	2	1,824	2	1,816	2	1,810	3	1,827
3	1,692	4	1,687	3	1,696	2	1,659	3	1,661	2	1,616	4	1,675
—	—	—	—	3	1,537	2	1,537	2	1,537	2	1,541	3	1,547
2	1,501	2	1,495	3	1,501	2	1,497	3	1,497	2	1,499	—	—
												2	1,499

ном состоянии, 32Å в насыщенном и 22,3Å в прокаленном. Во многих образцах фиксируется целочисленная серия отражений до 6—7 порядков. В некоторых образцах помимо корренсита (обр. 19) присутствует самостоятельная фаза магнезиально-железистого хлорита, фиксирующаяся по присутствию базального рефлекса в 14Å, почти не меняющего своего положения при обработках. Постоянно присутствующая гидрослюда принадлежит к полиморфной модификации 1М и чаще всего содержит до 20% разбухающих слоев, что фиксируется в появлении пика 9,8Å при насыщении образца глицирином. В большом количестве иногда присутствует примесь палыгорскита, лучше всего обнаруживающегося под электронным микроскопом, но фиксирующегося и на дифрактограммах по интенсивному пику 10,4Å, совпадающему с рефлексом гидрослюды, и легко обнаруживаемому по характерному «зубчатому» раздвоению. Табл. 7 дает представление о химическом составе глинистого вещества цемента песчаников. Там же приведен химический

16/63				19/63				78/63			
Ориентированный, насыщенный глицерином		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$		Ориентированный, насыщенный глицерином		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$		Ориентированный, насыщенный глицерином		Ориентированный, прокаленный $t=550^{\circ}\text{C}$	
10	32,0	2	22,3	7	32,0	2	22,3	8	30,6	2	21,6
10	15,7	—	—	5	15,5	—	—	9	15,5	—	—
—	—	—	—	7	14,0	5	14,2	8	14,4	5	14,4
—	—	10	12,2	—	—	3	12,0	—	—	5	12,0
2	10,0	3	9,8	3	9,9	9	10,1	3	9,9	5	10,1
5	8,0	2	7,9	1	8,1	1	7,9	2	8,3	1	8,1
2	7,1	—	—	6	7,2	—	—	4	7,2	—	—
1	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	5,3	2	4,9	—	—	5	5,0	1	5,3	3	5,0
4	4,6	—	—	8	4,7	—	—	2	4,8	—	—
—	—	—	—	—	—	1	4,48	3	4,52	4	4,52
2	4,28	2	4,29	—	—	2	4,26	3	4,26	4	4,27
1	3,98	—	—	—	—	—	—	1	40,3	—	—
—	—	1	3,80	—	—	1	3,77	1	3,78	2	3,77
5	3,57	1	3,52	10	3,57	1	3,48	5	3,57	2	3,52
3	3,34	5	3,35	9	3,34	10	3,34	10	3,34	10	3,34
2	3,18	2	3,19	1	3,18	1	3,16	3	3,22	3	3,22
1	3,05	4	2,95	—	—	1	2,98	2	2,99	3	2,98
4	2,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2,68	1	2,69	—	—	1	2,69	1	2,71	—	—
1	2,55	—	—	—	—	1	2,53	4	2,58	3	2,59
—	—	1	2,436	—	—	—	—	2	2,468	3	2,468
1	2,414	—	—	—	—	—	—	1	2,382	1	2,388
1	2,285	1	2,248	—	—	—	—	2	2,289	2	2,285
2	2,120	—	—	—	—	—	—	3	2,136	2	2,128
2	1,990	1	1,973	1	1,990	1	1,976	3	1,994	2	1,994
1	1,874	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,810	1	1,813	1	1,816	1	1,821	3	1,816	3	1,818
1	1,696	1	1,687	—	—	1	1,692	1	1,706	—	—
1	1,661	—	—	1	1,657	—	—	1	1,666	—	—
2	1,535	2	1,535	—	—	—	—	5	1,539	—	—
1	1,495	2	1,500	—	—	—	—	4	1,502	—	—

состав глинистого вещества, выделенного из состава мергелей и глин.

Глинистые минералы тонкодисперсных пород представлены также группой магнезиальных хлоритов и железистыми иллитами (табл. 8). Однако необходимо подчеркнуть, что корренсит имеет массовое распространение в цементе песчаников. В тонкодисперсных терригенно-хемогенных и хемогенных породах он встречается редко (обр. 78/63). Значительно большее распространение имеют смешанно-слоистые образования с нерегулярным чередованием хлоритовых и монтмориллонитовых слоев с преимущественным содержанием первых (обр. 120/63, 104/63, 76/63 и др. до 80%). Гидрослюда чаще всего, так же, как в цементе песчаников, составляют 20—30%. Но в некоторых доломитовых мергелях и доломит-гипсовых породах основным минералом являются зеленые гидрослюда или железистые иллиты, характеристика которых подробно дана в уже упоминавшейся статье А. Г. Коссовской и В. А. Дрица в данном сборнике.

Состав глинистых минералов в диабаз-спилитовых граувакках морских «нейтральных фаций» описываемой формации довольно близок к ассоциации глинистых образований аналогичной петрографической группы пород угленосной формации. Основными минералами являются гидрослюда и железисто-магнезиальный хлорит, присутствует некоторая примесь каолинита (табл. 7, обр. 46/63, 37а/63). Важно отметить, что каолинит встречен только в сероцветных морских породах нижнеказанского яруса, богатых органическим веществом. По-видимому, необходимо признать здесь его аутигенное происхождение. Если бы каолинит в породах описываемой формации имел обломочное происхождение, то прежде всего должен был бы присутствовать в богатых кварцем фельзитовых граувакках континентальных красноцветных дельтовых фациях и осадках опресненных лагун, развитых в породах татарского яруса верхней части формации (см. фиг. 1, обр. 102/61 и др.). Можно ожидать, что, если в источниках сноса были коры выветривания с каолинитом, то именно фельзитовые граувакки с высоким содержанием кварца были продуктами разрушения этих кор. Однако каолинит ни в песчаниках, ни в глинах, связанных с данной группой пород, встречен не был. В то же время, вопреки существующим представлениям, каолинит, по-видимому, может образоваться в морских осадках, в локальных участках, богатых органическим веществом, обеспечивающим появление кислой среды. В частности, каолинит, образующий псевдоморфозы по стенкам брахиопод и пелеципод, был встречен в морских горизонтах угленосной формации Печорского бассейна (Л. Л. Хайцер, устное сообщение). Одним из авторов настоящей работы в тонкодисперсных, богатых органикой граптолитовых сланцах ордовика Литвы были встречены локальные «друзовидные» скопления несомненно аутигенных крупных вермикулитоподобных и лепестковых кристаллов каолинита, пронизанных россыпью кристалликов пирита.

Вероятно, это может рассматриваться как яркое проявление пестроты физико-химических обстановок диагенеза, в свое время подчеркнутой Н. М. Страховым. В локальных участках ила интенсивное разложение какого-либо органического остатка может обусловить интенсивную генерацию СО₂ и создать условия среды, благоприятной для синтеза каолинита. Естественно, что подобные особенности формирования глинистых минералов удается наблюдать только в шлифах, так как при обычном исследовании только фракции меньше 0,001 мм, выделенной из породы, происхождение каолинита в морских осадках будет автоматически трактоваться как обломочное.

Обсуждение результатов

Полученные материалы позволяют сделать следующие заключения. В угленосной формации наблюдается тесная зависимость ассоциаций новообразованных глинистых минералов цемента песчаников и состава парагенетически связанных с ними аргиллитов от петрографического характера обломочного вещества пород. Влияние фациального контроля проявляется только в повышении содержания каолинита от 10%, составляющих его «фоновое содержание» в глинах нейтральных фаций, до 35% в подугольных аргиллитах и 25—30%¹ в цементе песчаников, богатых растительными остатками. Причина этого заключается в следующем. Иловые и интерстиционные растворы в породах угленосной формации первоначально имели кислый и нейтральный характер. Химический состав растворов при их постепенной минерализации в постседи-

ментационный период определялся только петрографическим типом обломочного вещества пород. Отсюда естественная тесная парагенетическая взаимосвязь состава обломочных компонентов и ассоциаций новообразованных глинистых минералов, фиксирующаяся на разных стадиях существования и эпигенетического преобразования пород угленосной формации.

Привлекает внимание исключительное сходство как фазового состава глинистых минералов, так и кристаллохимических особенностей отдельных минеральных видов в цементе песчаников и составе аргиллитов рассмотренных петрографических групп. Формы кристаллизации глинистых минералов в поровых пространствах песчаных пород и их тесные текстурно-генетические взаимоотношения с новообразованными кварцем и альбитом не вызывают сомнений в аутигенном происхождении минералов, слагающих цемент песчаных пород. Образование минералов цемента происходило в одних случаях очень рано в диагенезе и определялось характером насыщенных растворов среды осадконакопления, в других осуществлялось на разных этапах эпигенеза, контролируясь постепенным обогащением интерстиционных растворов химическими элементами, поступающими в результате растворения нестойких обломочных компонентов пород.

Идентичность минерального состава аргиллитов и цемента песчаников во всех выше рассмотренных случаях ставит под сомнение универсальность господствующей сейчас точки зрения преимущественно обломочного происхождения глинистых минералов терригенных пород. По-видимому, процессы преобразования первичного тонкодисперсного вещества и явления синтеза глинистых минералов играют в минералогии глин существенно большую роль, чем им отводилась в последнее время.

В красноцветной формации особенности аутигенного формирования глинистых минералов выступают еще отчетливее. Здесь состав ассоциаций глинистых минералов определяется уже не первичным петрографическим характером обломочного материала, а физико-химическими условиями среды осадконакопления.

Однако необходимо подчеркнуть, что связать определенные аутигенные минералы с разной степенью засоленности бассейнов и режимом хемогенного осадконакопления пока не удастся. В частности, аутигенные железистые иллиты, магнезиальные хлориты и минералы группы корренсита в различных количественных соотношениях встречаются в широком диапазоне, начиная от известково-доломитовых (Peterson, 1962; Tooker, 1962) пород и кончая солями (Lucas, 1962).

Имеются некоторые немногочисленные наблюдения, свидетельствующие о том, что корренситовая ассоциация появляется широко в загипсованных породах, железистые иллиты больше тяготеют к доломитам, однако имеющихся материалов слишком мало для того, чтобы связать различные типы силикатного минералообразования с определенными физико-химическими обстановками. Остается пока неясным взаимоотношение корренсита и железистых иллитов с минералами групп палыгорскита и сепиолита. Во всех вышеперечисленных примерах палыгорскит и сепиолит встречались только спорадически и в виде небольшой примеси. Единственное заключение, которое можно сделать сейчас, анализируя имеющийся фактический материал, — это то, что ассоциации корренсита, магнезиального хлорита и железистых иллитов приурочены в основном к осадкам терригенно-хемогенной седиментации, а палыгорскиты и сепиолиты в качестве породообразующих минералов связаны, по-видимому, с чисто хемогенными породами. М. А. Ратеев (1964) обратил внимание на то, что палыгорскит и сепиолит редко встречаются вместе, причем первый тяготеет к известково-доломит-глинистым поро-

дам, а второй встречается главным образом среди седиментационных доломитов. Он связал это с тем, что для формирования палыгорскита необходим Al, реализующийся из первичной глинистой мути, осаждавшейся вместе с карбонатами.

Милло (Millot, 1964) на основании анализа обширного материала по третичным карбонатным отложениям Северной и Западной Африки выделяет седиментационный ряд глинистых минералов от берега к центру бассейна: монтмориллонит — палыгорскит — сепиолит, связывая последовательное формирование этих минералов с химической дифференциацией растворов, выносившихся в бассейн из кор выветривания и осажждением вначале алюмосиликатов, далее алюмо-магнезиальных силикатов и, наконец, чисто магнезиальных. Нам представляется более правдоподобной точка зрения М. А. Ратеева.

В этом случае намечается три естественных типа силикатного минералообразования в хемогенных отложениях водоемов с повышенной соленостью. Как это не кажется странным на первый взгляд, типы силикатного минералообразования определяются в основном присутствием обломочного материала (независимо от его петрографического состава), служащего первичным сырьем для процессов аутигенного силикатообразования, а не степенью засоленности водоема. Выделяются следующие типы: 1) гидрослюдисто-корренситовая ассоциация формируется в отложениях, богатых обломочным материалом, поставляющим в избытке Fe и Al, требующихся для образования этих минералов, 2) палыгорскит (сопровождающийся часто монтмориллонитом и кремнистыми образованиями) — образуется при хемогенной седиментации с ограниченным содержанием первичного алюмо-силикатного материала; 3) сепиолит — связан с чисто хемогенным осаждением как карбонатов, так и магнезиального силиката.

В этих трех типах ассоциаций глинистых минералов, связанных с хемогенной седиментацией, остается много неясного. Вероятно, в будущем удастся определить условия, благоприятные для преимущественного образования в одних случаях магнезиальных хлоритовых минералов, в других Fe-иллитов и увязать генезис последних с условиями формирования глауконитов в нормально-морских условиях. Задачей дальнейших работ является установление положения и роли монтмориллонита в описанных выше парагенезах, так же как выяснение ступеней кристаллохимической истории формирования отдельных минеральных видов. Постоянное присутствие разбухающих слоев в разных минеральных видах оставляет открытым вопрос, шел ли синтез путем непосредственного формирования различных минеральных фаз с определенным дефицитом катионов в межслоевых промежутках (определяющим частое присутствие около 20% разбухающих слоев как в гидрослюдах, так и в хлоритах) или эти минералы формировались в результате трансформации первичных слоистых фаз

ЛИТЕРАТУРА

- Виклова М. Ф., Звягин Б. Б. 1965. Влияние условий образования глинистых пород на развитие и изменение структурных особенностей глинистых минералов.— Сов. геология, № 1.
- Карпова Г. В. 1967. Глинистые минералы и постседиментационные изменения каменноугольных терригенных отложений Большого Донбасса.— Автореф. докт. дисс. Харьковский ун-т. М.
- Копорулин В. И. 1966. Вещественный состав, фации и условия формирования угленосной толщи центральной части Иркутского бассейна. М., изд-во «Наука».
- Коссовская А. Г. 1962. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилуйской впадины и Западного Верхоянья.— Труды ГИН АН СССР, вып. 63.
- Коссовская А. Г., Дриц В. А., Александрова В. А. 1963. К истории триоктаэдрических слюд в осадочных породах.— Литол. и полезные ископ., № 2.

- Коссовская А. Г., Шутов В. Д. 1963. Фации регионального эпигенеза и метакристаллизации.— Изв. АН СССР, серия геол., № 7.
- Ратеев М. А. 1964. Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах.— Труды ГИН АН СССР, вып. 112.
- Шутов В. Д., Александрова В. А., Лосиевская С. А. 1966. Генетическая интерпретация полиморфизма минералов каолиновой группы в осадочных породах.— В кн. Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., изд-во «Наука».
- Шутов В. Д., Долматова Т. В. 1961. Характер изменения каолинита в терригенных породах при глубинном эпигенезе.— В кн.: Труды 2-ой Конференции по минералогии и петрографии глин в Праге. Прага, Карлов ун-т.
- Andreotta A. G. 1954. Über die Verglimmerung der Plagioklase in der tektonischen Metamorphose.— *Tschermaks miner. und petrogr. Mitteilungen*, IV, H. 1—4.
- Bradley W. F. et Weaver C. E. (1956). A regularly interstratified chlorit-vermiculite clay mineral.— *Amer. Min.*, 41, p. 497—504.
- Grim R. E., Johns W. D. 1954. Clay mineral investigations of sediment in the northern gulf of Mexico.— *Clays and clay minerals. Proceedings of the Second National Conference on clays and clay minerals*. Washington.
- Farley J. W., Miln I. H. 1956. Montmorillonite-chlorite.— *Clays and Clay minerals*, 381—384. Publ. 456.
- Lippmann F. 1954. Über einen Keuperton von Zaisersweihen bei Maulbron.— *Heidelberg. Beitr. z. Min. u. Petr.*, 4, p. 130—134.
- Lippmann F. (1956). Clay minerals from the triassic near Göttingen (Germany).— *Journ. Sedim. Petrol.*, 26, p. 125—129.
- Lucas J. 1962. La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Etudes sur les argiles du Trias.— *Mem. Ser. Carte Geol. d'Alsace et Lorraine*, N 20.
- Martin-Vivaldi J. L. et Mac Ewan D. M. C. 1957. Triassic chlorites from the Jura and the catalan coastal range.— *Clay Min. Bull.*, 3, p. 177—183.
- Martin-Vivaldi J. L. et Mac Ewan D. M. C. 1960. Corrensite and swelling chlorite.— *Clay Min. Bull.*, 4, p. 173—181.
- Millot G. 1964. *Geologie des argiles*. Paris, Masson et C^{ie} éditeurs.
- Peterson M. N. A. 1962. The mineralogy and petrology of upper mississippian carbonate rocks of the Cumberland plateau in Tennessee.— *Journ. Geol.*, 70, p. 1—31.
- Powers M. C. 1959. Adjustment of clays to chemical change and the concept of the equivalence level.— *Clays and clay minerals. Proceedings of the 6-th National Conference on clays and clay minerals*. London.
- Tcoker E. W. 1962. Clay mineral in rocks of the lower part of the Oquirrh formation, Utah.— *Clays and Clay min.*, 9th nat. conf. 1960, p. 355—365.
- Weaver G. E. 1958. A discussion on the origin of clay minerals in sedimentary rocks.— *Clays and clay minerals. Proceedings of the 5-th National Conference on clays and clay minerals*. Washington.

ДИНАМИКА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА В ГИДРОСЛЮДУ ПРИ РЕГИОНАЛЬНОМ ЭПИГЕНЕЗЕ

В. Д. ШУТОВ, В. А. ДРИЦ, Б. А. САХАРОВ

Постановка задачи

Постседиментационное изменение монтмориллонита в общих чертах хорошо известно. Статистика распределения этого компонента по общей стратиграфической колонке осадочных образований, в равной мере как и его распространение по мощным разрезам частых формаций, свидетельствует о постепенном исчезновении монтмориллонитового минерала по мере перехода от более молодых и (или) менее погруженных отложений к более древним образованиям и (или) к породам, погруженным на значительные глубины.

Как показали многие исследования, исчезновение монтмориллонита связано с его стадийным переходом в другие виды минералов и прежде всего в группу диоктаэдрических гидрослюдистых образований (Грим, 1959; Шутов 1962; Коссовская и др., 1963; Карпова, Лукин, 1967). Хотя этот процесс многократно прослежен и описан, его кристаллохимическая специфика и механизм преобразования оставались не разобранными. Решению этой задачи и посвящена настоящая статья.

Характеристика объекта исследования

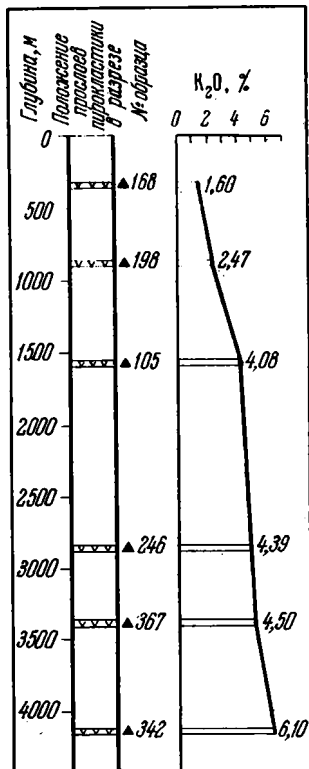
Объектом исследования были монтмориллонитовые минералы, образовавшиеся по основной массе кислых пирокластических пород, составляющих серию обособленных прослоев (около 20 прослоев, мощностью от нескольких сантиметров до первых метров) в мощном (свыше 4000 м) разрезе угленосной формации ($C_1—C_3$) Карагандинского бассейна (Казахстан). Прослои пирокластического материала распределены по всему разрезу более или менее равномерно (фиг. 1) и обладают одинаковым или очень близким составом исходного вещества. Их породообразующая часть сложена обломками кислого стекла (перешедшего в монтмориллонитовый агрегат непосредственно вслед за отложением пирокластического материала), кристаллами плагиоклазов № 15—25 и крупными, иногда идиоморфно-гексагональными пластинами биотита. Среди аксессуаров характерны прозрачный и особенно бурый апатит, переполненный мельчайшими включениями гематита. Специфический комплекс породообразующих и аксессуарных минералов в сочетании с характерной (светлой) окраской пирокластических прослоев позволяет легко узнавать и выделять их на общем, более темном фоне вмещающих пород угленосной формации. По мере перехода от верхних прослоев к нижним наблюдаются признаки эпигенетической переработки структур пирокластических пород. Они выражаются в появлении вторичного текстуриро-

Фиг. 1. Распределение прослоев пирокластических пород в разрезе угленосной формации Караганды

На колонке показаны только изученные прослои пирокластических пород. Содержание K_2O дано для коллоидных фракций, выделенных из пирокластических пород

вания основной витрокластической массы, степень которого возрастает с глубиной залегания отдельных прослоев.

Сочетание исходно-однородного состава всех прослоев с их направленным вторичным изменением по мере перехода от верхних слоев к нижним позволяет рассматривать современный состав всей серии пирокластических прослоев как совокупность отдельных стадий их постседиментационного преобразования в процессе погружения пород в более глубокие зоны земной коры. Естественно, что и все монтмориллониты, возникшие непосредственно вслед за накоплением пирокластического материала и претерпевшие вместе с ним глубинное преобразование, фиксируют отдельные стадии на пути постепенного изменения монтмориллонита и перехода его в гидрослюдистый минерал.



Методика

Для выявления кристаллохимической специфики стадийного перехода монтмориллонита в гидрослюду был применен метод Фурье, преобразованный в варианте, предложенном Ю. С. Дьяконовым (1962). Этот метод на основании измерения межплоскостных расстояний и интенсивностей базальных отражений позволяет получить вероятностно-статистическую картину распределения в исследуемых образцах слоев различного типа. Для расчетов использовалась следующая формула:

$$\varphi(Z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} I(\mu) \cos \mu Z d\mu,$$

где $\mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, θ — угол отражения, λ — длина волны рентгеновского излучения, Z — расстояние между идентичными слоями вдоль нормали к (001).

Смысл функции $\varphi(Z)$ состоит в том, что она дает полную информацию, во-первых, о типах слоев, присутствующих в данном объекте, и о их количественных соотношениях и, во-вторых, — о частоте встречаемости различных сочетаний слоев.

Для исследования было выбрано шесть образцов, характеризующих все основные стадии постседиментационного преобразования монтмориллонита (см. фиг. 1). Из указанных образцов была выделена коллоидная фракция. Съемка ориентированных препаратов, насыщенных Na и глицерином, проводилась на $CuK\alpha$ -излучении на аппарате ДРОН-1 (см. таблицу). Все последующие расчеты были выполнены на электронно-числительной машине Урал-2.

Таблица

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности базальных рефлексов насыщенных глицерином образцов стадийного ряда монтмориллонит—ректорит—гидрослюда

168		198		105		246		367		342	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
—	—	35,0	27,8	27,93	53,2	30,14	31,2	—	—	—	—
17,68	55,4	18,52	14,7	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	13,72	32,8	13,31	18,9	13,51	44,8	—	—
9,134	66,9	9,394	90,1	9,327	22,2	9,460	23,6	9,598	138,0	9,74	53
5,858	19,7	—	—	6,970	2,0	—	—	—	—	—	—
5,635	16,7	5,553	25,0	5,496	8,3	5,429	6,2	5,321	38,8	—	—
4,537	55,1	4,530	71,0	4,663	17,4	4,704	19,3	4,721	75,8	4,69	24
—	—	—	—	3,951	2,4	—	—	—	—	—	—
3,4955	11,2	3,474	178,5	3,443	42,3	3,430	23,2	3,421	202,5	3,34	23,5
3,033	21,8	3,105	49,1	3,091	20,1	3,112	14,2	—	—	—	—
—	—	—	—	2,759	5,0	—	—	—	—	—	—
—	—	2,545	34,6	2,520	4,3	2,560	7,6	—	—	—	—
—	—	—	—	2,285	1,4	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2,119	5,6	—	—	—	—	—	—
1,983	50,4	1,982	91,3	1,983	24,8	1,986	23,1	1,992	166,7	1,99	10,0

Примечание. Слабые рефлексы, принадлежащие каолиниту, либо каолиниту и хлориту, опущены.

Основные результаты

Полученные значения $\varphi(Z)$ представлены графически на фиг. 2. На верхней кривой (фиг. 2, а) исходного обр. 168 видно, что он содержит монтмориллонитовые слои (пик при $Z=18 \text{ \AA}$), которые мы будем обозначать через В, и слюдистые слои (пик при $Z=10 \text{ \AA}$), обозначаемые буквой А. Соотношение высот А и В пиков свидетельствует о резком преобладании монтмориллонитовых слоев над слюдистыми. Анализ других основных пиков, имеющих на кривой $\varphi(Z)$, показывает, что в исходном образце имеются три основных пика сочетаний слоев, условно выражаемых как ВВВВ, ВАВАВВ, ВВАВВ. Следует обратить внимание на отсутствие сочетаний типа АА, так как пик при $Z=20 \text{ \AA}$ отсутствует.

В следующую стадию (обр. 198) происходят существенные изменения: 1) увеличивается содержание слюдистых слоев, так как возрастает высота $10 \text{ \AA}$ пика; 2) появляются $14 \text{ \AA}$ слои, обозначаемые через В₁. Их существование связано с большим, по сравнению с другими монтмориллонитовыми слоями, содержанием К в межслоевых промежутках и поглощением только одного слоя молекул глицерина; 3) повторяемость монтмориллонитовых соседних слоев В резко сократилась и не превышает двух пакетов (ВВ); сокращение произошло за счет появления сочетаний ВВ₁ ВВ₁; 4) увеличилось содержание ректоритовых зон, т. е. сочетаний типа АВАВАВ (с двух пакетов в обр. 168 до трех, по меньшей мере).

Запрещающими сочетаниями являются пакеты АА и АВ₁.

Наконец, завершающая стадия в ряду монтмориллонит—ректорит реализуется в обр. 105. На кривой $\varphi(Z)$ для этого образца видно, что главными пиками являются пики при $Z=28, 56, 84$ и т. д. $\text{\AA}$, т. е. ректоритовый закон чередования слоев типа АВАВАВ становится основным мотивом в строении образца.

Важно отметить, что ректоритовая последовательность иногда нарушается за счет того, что 18А слои замещаются 14А слоями, и формируются сочетания типа АВ АВ₁ АВ.

Запрещенными на этой стадии являются сочетания АА, ВВ и АВ₁, АВ₁.

Следующая стадия (фиг. 2, б, обр. 246) связана уже с частичным разрушением ректоритовых цепочек и формированием первых звеньев слюдяных пакетов. Это происходит за счет преобразования последовательности АВ АВ₁ АВ и формирования трех слоев типа ААА. Кроме того, для этой стадии характерно дальнейшее замещение В на В₁ в последовательности АВ АВ АВ, в результате чего число сочетаний типа АВ резко сокращается и не превышает двукратного повторения. Указанный процесс дробления ректоритовых звеньев продолжает развиваться и в следующую стадию, представленную обр. 367. Число сочетаний ректоритовой последовательности ограничивается однократным повторением. Соответственно возрастает число повторений соседних слюдяных пакетов (до А⁵) и отмечается появление сочетания АВ₁ АВ₁.

Наконец, в завершающую стадию преобразования монтмориллонита (обр. 342) формируется сочетание типа ААААА..., которое становится основным мотивом в строении образца. Все прочие слои и их сочетания: В, В₁, АВ и другие сохраняются в виде единичных реликтовых пакетов.

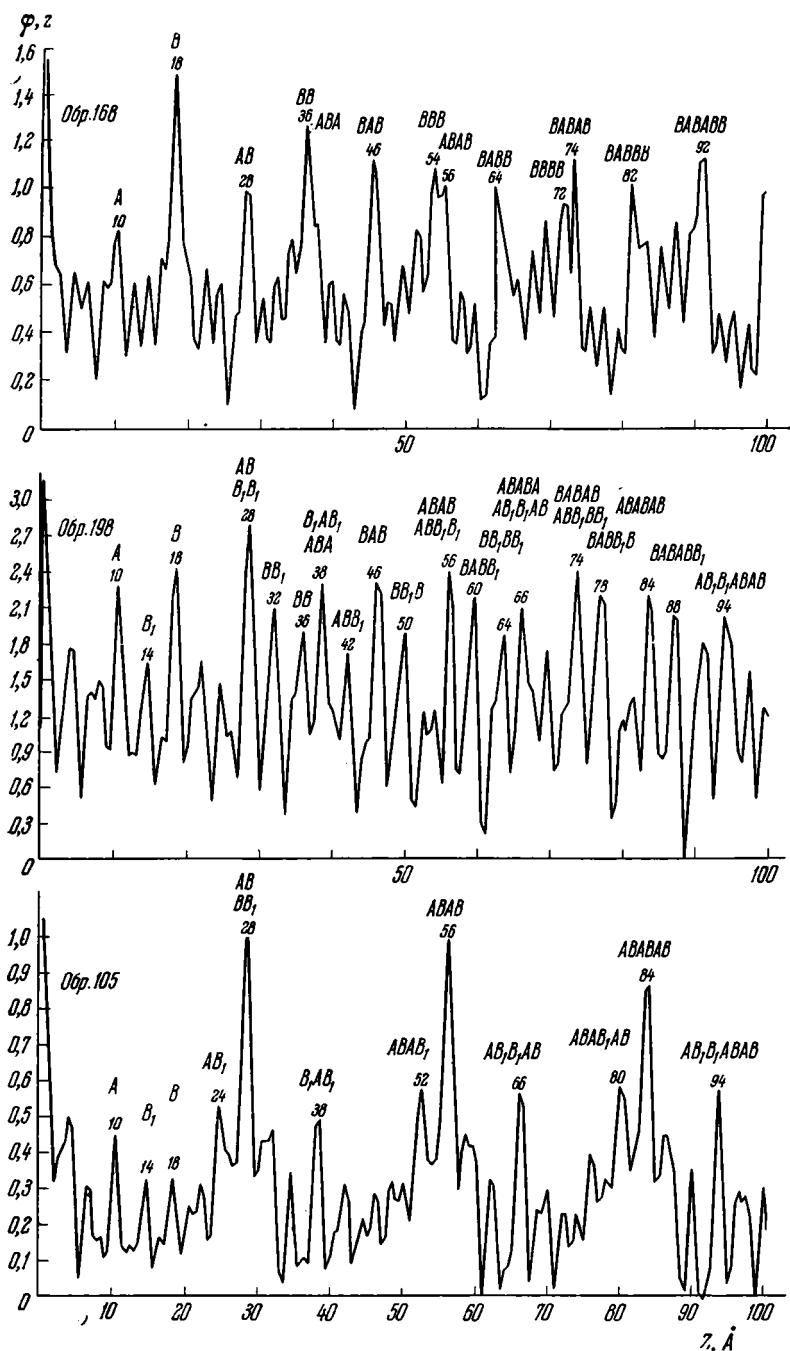
Обсуждение результатов и выводы

Стадийный процесс преобразования монтмориллонита в гидрослюда осуществлялся на фоне постепенно повышающихся температур и давления в условиях непрерывного взаимодействия однородной фазы монтмориллонита с катионами калия, более или менее постоянный поток которых осуществлялся за счет постепенного разрушения пластин биотита, являющихся одним из породообразующих компонентов исходного пирокластического вещества. Стадийное изменение монтмориллонита осуществлялось, в основном, за счет внутренних ресурсов породы и носило, таким образом, характер автоэпигенетического процесса. Его можно себе представить следующим образом.

В фазе монтмориллонита, состоящей из многократно повторяющихся слоев В, происходит заполнение межслоевых промежутков катионами К⁺ с получением слюдиstopодобных межслоевых промежутков. Характер замещения таков, что калий не заполняет двух соседних монтмориллонитовых промежутков (см. ниже схему). Такое специфическое замещение связано со следующим обстоятельством. Катион калия, вошедший в межслоевой промежуток, поляризует прилегающие к нему слои как бы «наводя» положительный заряд на противоположные стороны контактирующих с ним слоев. Создание такого заряда должно препятствовать сорбции катионов соседними межслоевыми промежутками и тем самым предопределяет важную тенденцию в последовательной сорбции катиона калия по меньшей мере через один межслоевой промежуток. Эффект поляризации слоев при вхождении в межслоевые промежутки монтмориллонита катионов К предложен В. И. Муравьевым (личное сообщение).

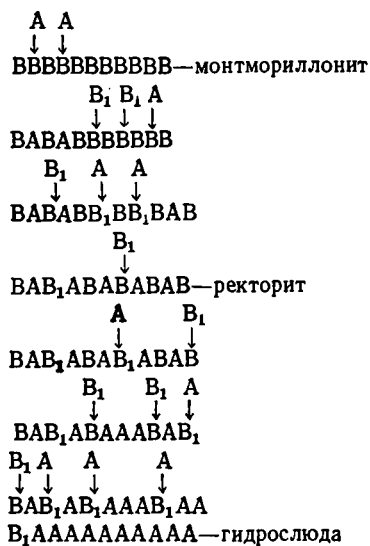
Интересно отметить, что такое заселение характерно не только для начальных этапов изменения монтмориллонитового минерала, но проходит красной нитью через все стадии его преобразования.

Следующим существенным моментом в ходе стадийного преобразования монтмориллонита является появление 14 А слоев, которые замещают 18 А слои последовательности ВВ₁ В. Они представляют собой промежуточный этап формирования ректоритовой фазы, которая образует-



Фиг. 2. Кривые $\varphi (Z)$ для серии образцов стадийного

ся за счет последующего замещения B_1 на А. Поскольку катионы калия первоначально могут заселять любые межслоевые промежутки монтмориллонита, за исключением двух смежных, то неизбежно появление сочетаний типов АВВА на ранних стадиях (обр. 168, 198) и AB_1B_1A на более поздних стадиях (обр. 105) преобразования монтмориллонита в ректо-



цесс, приводящий к образованию ректоритовой фазы наиболее простым путем. Другими словами, в ней не учтена возможность вхождения К через два, три, четыре и более межслоевых промежутков монтмориллонита. Однако и в этих случаях на более поздних стадиях этот процесс приведет к ректоритовому заселению монтмориллонитовых промежутков с некоторым количеством упомянутых выше «ошибочных» сочетаний.

Ректоритовая фаза является промежуточной стадией на пути преобразования монтмориллонита в гидрослюда. И не случайно, что одновременно с ее формированием создаются предпосылки для дальнейшего преобразования этой фазы. Они выразились в замещении В на В₁ в ректоритовой цепочке, т. е. в появлении сочетаний типа АВ АВ₁ АВ (см. схему). Пакеты с повышенным содержанием калия служили «затравочным материалом», из которого в дальнейшем образовывались сочетания ААА. Параллельно шел процесс замещения слоев В на В₁ в других ректоритовых пакетах. Причем, если в предыдущие стадии такие замещения были единичны, то в более поздние этапы, по мере увеличения поступления К, он фиксировался уже каждым пакетом ректорита, образуя сочетание типа АВ₁ АВ₁. Можно предполагать, что и в завершающие стадии преобразования ректорита формирование гидрослюда проходило не непосредственно путем внедрения калия в 18 Å слой В, а осуществлялось всюду только через промежуточную стадию 14 Å слоев.

Медленный ход развития автоэпигенетического процесса изменения и перехода монтмориллонита в гидрослюда позволил уловить все стадии этого преобразования. Ведущим началом или «пусковым механизмом» стадийного формирования гидрослюда явилось закономерное вхождение катиона калия в структуру исходного монтмориллонита. В свою очередь присутствие калия наводило на более глубокие структурные изменения минералов, связанные с частичным замещением Si на Al и созданием в тетраэдрических слоях отрицательного заряда. Этому способствовало, во-первых, присутствие в ионной форме значительных количеств Al, возникавших за счет эпигенетического растворения полевых шпатов. Во-вторых, замещение Si на Al увеличивало размеры тетраэдрической сетки, создавало более благоприятные условия для создания октаэдрического окружения К, обеспечивающего жесткое закрепление этого катио-

на. Вероятно, этот процесс слюдизации межслоевых промежутков монтмориллонита осуществлялся не в конечные стадии преобразования минерала, а проходил постепенно, непосредственно вслед за заселением межслоевых промежутков К.

Разобранную динамику стадийной гидрослюдизации монтмориллонита можно, очевидно, рассматривать как универсальную схему. Однако различные скорости течения этого процесса в природе могут настолько сократить время прохождения отдельных стадий, что сам процесс теряет видимость стадийного преобразования.

ЛИТЕРАТУРА

Грим Р. 1959. Минералогия глин. М., ИЛ.

Дьяконов Ю. С. 1962. О прямой расшифровке рентгенограмм смешанно-слоистых минералов при помощи методов преобразования Фурье.— Рентгенография минер. сырья, вып. 1.

Карпова Г. В., Лукин А. Е. 1967. Глинистые минералы каменноугольных отложений Днепровско-Донецкой впадины.— Литол. и полезные ископ., № 5.

Коссовская А. Г., Шутов В. Д., Дриц В. А. 1963. Глинистые минералы — индикаторы глубинного изменения терригенных пород.— В кн.: Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований. М., Изд-во АН СССР.

Шутов В. Д. 1962. Зоны эпигенеза в терригенных отложениях платформенного чехла.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОЙ ГИДРОСЛЮДИЗАЦИИ МОНТМОРИЛЛОНИТА

В. И. МУРАВЬЕВ, Б. А. САХАРОВ

Среди большого количества смешанно-слоистых глинистых образований обращает на себя внимание существование так называемых упорядоченных разностей с повторяющимся через слой распределением того или иного межслоевого промежутка. Многие из таких минеральных видов, обладающих достаточно широким распространением, выделяются исследователями в качестве самостоятельных глинистых минералов под собственными названиями (корренсит, алевардит и т. д.).

Общая тенденция распределения различных фаз в смешанно-слоистых глинистых минералах через слой и наиболее обычное соотношение их в упорядоченных разностях 1:1 подчеркивалась Дьяконовым (1962а), а энергетическая выгодность существования минеральных видов именно такого характера была обоснована Ценом (Zen, 1967).

Исследования последних лет (Коссовская, 1966; см. статьи А. Г. Коссовской, В. А. Дрица, Т. Н. Соколовой и В. Д. Шутова, В. А. Дрица, Б. А. Сахарова в настоящем сборнике) показывают, что область геологического распространения смешанно-слоистых глинистых минералов ограничивается определенными рамками, а сами смешанно-слоистые глинистые минералы выступают в качестве некоторых промежуточных образований, появляющихся при гипергенной или эпигенетической трансформации одних минеральных видов в другие. Другими словами, стадийная перестройка слоистых силикатов начинается как бы с наиболее уязвимо-го звена в их структуре, изменение которого в данных новых условиях наиболее легко осуществимо и максимально соответствует изменяющимся новым параметрам среды (давление, температура, концентрация окружающих растворов).

Надо полагать, что нет принципиальной разницы в том, какой механизм определяет создание нового признака (удаление «непрочных» звеньев структуры или, напротив, формирование новых типов слоев или межслоевых промежутков). Во всяком случае, любой процесс такого рода можно рассматривать как процесс замещения одного слоя (межслоевого промежутка) другим. Так, например, рассмотренный Баршадом (Barschad, 1948) случай замещения калия в биотитах на магний иллюстрирует создание структуры вермикулита по матрице биотита, хотя такое замещение и не воспроизводит еще во всех деталях длительного природного процесса вермикулитообразования. Далеко от имитации природного процесса формирования алевардита опыт Теттенхорста и Джонса (Tettenhorst, Johns, 1966), осуществивших насыщение монтмориллонита калием и получивших калий-замещенный монтмориллонит. В насыщенном калием образце обнаруживалось статистическое распределение «слюдopodobного» 10 Å слоя и монтмориллонитового 17 Å слоя. За-

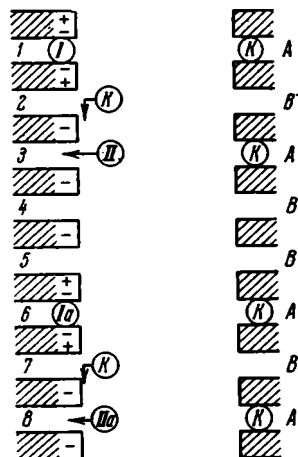
крепление калия и перевод его в обменное состояние требует естественно более глубоких структурных превращений слоев исходного монтмориллонита. Сорбционная природа новых признаков, закрепление которых приводит к созданию новой структуры, заслуживает серьезного внимания.

Межслоевая сорбция катионов монтмориллонитом осуществляется благодаря высокому отрицательному потенциалу его структуры и достаточным по величине межслоевым расстоянием. В предельно водонасыщенном состоянии между слоями монтмориллонита могут располагаться до 10 слоев воды, раздвигая их примерно до 24—25 Å. Выше этого предела теряется периодичность и система монтмориллонит — вода приобретает свойства суспензии. Однако природные монтмориллониты практически всегда являются частично (реже полностью) насыщенными теми или иными катионами. При этом, частично насыщенные катионами монтмориллониты обнаруживают в воздушно-сухом состоянии тенденцию к поглощению двух слоев воды и созданию системы с периодичностью около 14 Å (эта величина может колебаться в зависимости от степени насыщения и природы катионов).

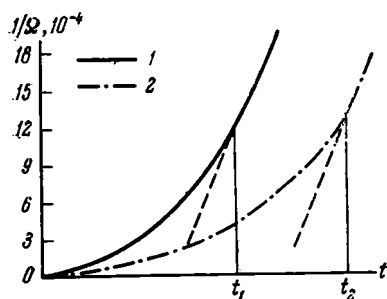
Создание некоторой избыточной концентрации катионов в растворе влечет за собой последовательное насыщение монтмориллонита вплоть до его предельного насыщения действующим катионом. При этом первичный поглощенный комплекс почти целиком удаляется.

Для анализа процесса насыщения представим себе некоторую модель (фиг. 1), в которой носителями отрицательного заряда являются слои монтмориллонита, разобщенные промежутками, заполненными водой. При возрастании концентрации катиона в окружающем растворе наступает момент, при котором равновесность системы будет осуществляться лишь при необратимой фиксации части катионов. Проследим механизм сорбции с этого момента. Первый катион, вошедший между слоями монтмориллонита (фиг. 1), будет не только удержан в межслоевом положении, но и создаст эффект поляризации прилегающих к нему слоев, как бы «наводя» положительный заряд на противоположную сторону контактирующего с ним слоя. Создание такого заряда должно препятствовать сорбции следующего катиона следующим межслоевым промежутком и предопределять тенденцию к сорбции катионов через слой с заселением только нечетных (1, 3, 5, 7...) межслоевых промежутков. Однако этот механизм может действовать лишь в непосредственной близости от «первого» катиона.

Поскольку статистическая вероятность захвата «первых» катионов во всем объеме структуры одинакова для любого ее участка, следует допустить, что процесс сорбции зарождается сразу (или почти сразу) в различных участках пачки слоев как в нечетных, так и в четных межслоевых промежутках. Сорбция последующих катионов при этом будет развиваться как бы навстречу друг другу. Если «первые» катионы I и Ia (фиг. 1) были захвачены случайно близко расположенными нечетными межслоевыми промежутками, пространство между ними заселится через слои. Если же катионы I и Ia оказались сорбированными в нечетном и близком четном промежутках, сближение процесса приведет к появлению ошибки (фиг. 1).



Фиг. 1. Схема возникновения поляризации слоя и вероятной очередности заселения межслоевых промежутков калием



Фиг. 2. Изменение электропроводности системы после введения раствора электролита в анодную камеру электродиализатора

1 — кривая изменения электропроводности при заполнении центральной камеры водой;
2 — кривая изменения электропроводности при заполнении центральной камеры суспензией монтмориллонита

Таким образом, рассмотренный механизм заселения катионами межслоевых промежутков определяет лишь тенденцию к их упорядоченному распределению через слой, но не создает еще предпосылки для создания идеальной упорядоченной структуры. Замедление процесса, постепенное нарастание избыточной концентрации катионов должно создать наилучшую возможность для заселения промежутков через слой. Напротив, создание мгновенных избыточных концентраций неизбежно должно привести к появлению предельного количества зародышевых участков новой структуры и, следовательно, максимального количества ошибок в распределении типов слоев. Наконец, резкое пересыщение раствора может повлечь за собой лишь избыточную сорбцию всем объемом вещества, а последующая отмывка должна как бы имитировать обратный процесс, т. е. процесс удаления нестойких звеньев структуры с сохранением наиболее выгодного мотива.

Изложенные общие предпосылки заставили нас расчленить эксперимент на ряд параллельных опытов, в каждом из которых осуществлялся свой механизм насыщения (см. табл.). В качестве исходного монтмориллонита был взят гумбрин, имеющий следующий состав: SiO_2 —57,08, в том числе аморфный кремнезем — 7,20, TiO_2 —0,33, Al_2O_3 —14,99, Fe_2O_3 —2,98, FeO —0,13, CaO —2,48, MgO —3,74, K_2O —0,10, Na_2O —0,56, H_2O^+ —5,49, H_2O^- —11,21.

Структурная формула этого монтмориллонита имеет вид: $\text{Na}_{0,08} \cdot \text{Ca}_{0,07} \cdot \text{Fe}_{0,10}''' (\text{Mg}_{0,45} \cdot \text{Fe}_{0,07}''' \cdot \text{Fe}_{0,07}''' \cdot \text{Al}_{1,41}) \cdot (\text{Si}_{3,92} \cdot \text{Ti}_{0,08}) \cdot \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 3,41 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поглощенный комплекс составляет 104 мг-экв.

В качестве насыщающего катиона был выбран калий, вводимый в раствор в виде K_2CO_3 . Первый вариант опыта (обр. 2) предусматривал создание резко избыточных концентраций, для чего паста монтмориллонита разбавлялась однонормальным раствором K_2CO_3 до создания суспензии с концентрацией в 1%. Суспензия выдерживалась сутки.

Во втором варианте опыта (обр. 3) аналогичная суспензия кипятилась в течение 1 часа.

В следующем опыте (обр. 4) насыщение 1-процентной суспензии монтмориллонита производилось в электродиализаторе. K_2CO_3 вводился в анодную камеру и при включении тока происходило сравнительно быстрое нарастание концентрации калия в центральной, а затем и в катодной камере. Окончание опыта определялось по графику изменения электропроводности. Для этого предварительно ставился «холостой» опыт с чистой водой в центральной камере. Кривая возрастания электропроводности (являющаяся функцией концентрации раствора во всей системе) изменяет в процессе эксперимента угол наклона до некоторого времени t_1 (фиг. 2), после которого достаточно продолжительное время сохраняет этот угол. При заполнении центральной камеры суспензией монтмориллонита, угол наклона кривой (при тех же режимах опыта) резко выполаживается и достигает стабильного угла (параллельности с первой кривой) лишь ко времени t_2 . Время установления параллельности

кривых было принято нами за время окончания насыщения. Разница во времени t_1 и t_2 определяется буферными свойствами поглотителя (монтмориллонита), задерживающего часть проходящего через центральную камеру ионов калия. Лишь после того, как суспензия, находящаяся в центральной камере, оказывалась насыщенной, устанавливался стабильный режим тока (параллельность кривых на фиг. 2).

В последнем опыте (обр. 5) производилось частичное медленное насыщение монтмориллонита в обычном диализаторе. Для этого предварительно определялась максимальная емкость поглощения (по опыту 2) и за мембрану диализатора вводилось лишь то количество K_2CO_3 , которое соответствует полной емкости загруженной порции монтмориллонита. Опыт заканчивался после выравнивания концентраций в камерах диализатора. Контролировалось выравнивание концентраций по электропроводности системы. После того, как электропроводность переставала возрастать и в течение одного часа сохранялась на одном уровне, опыт прекращался.

Каждая из полученных порций монтмориллонита, насыщенных калием при различных режимах, отмывалась в простом диализаторе до установления стабильной электропроводности и pH промывных вод ≈ 6 .

Т а б л и ц а

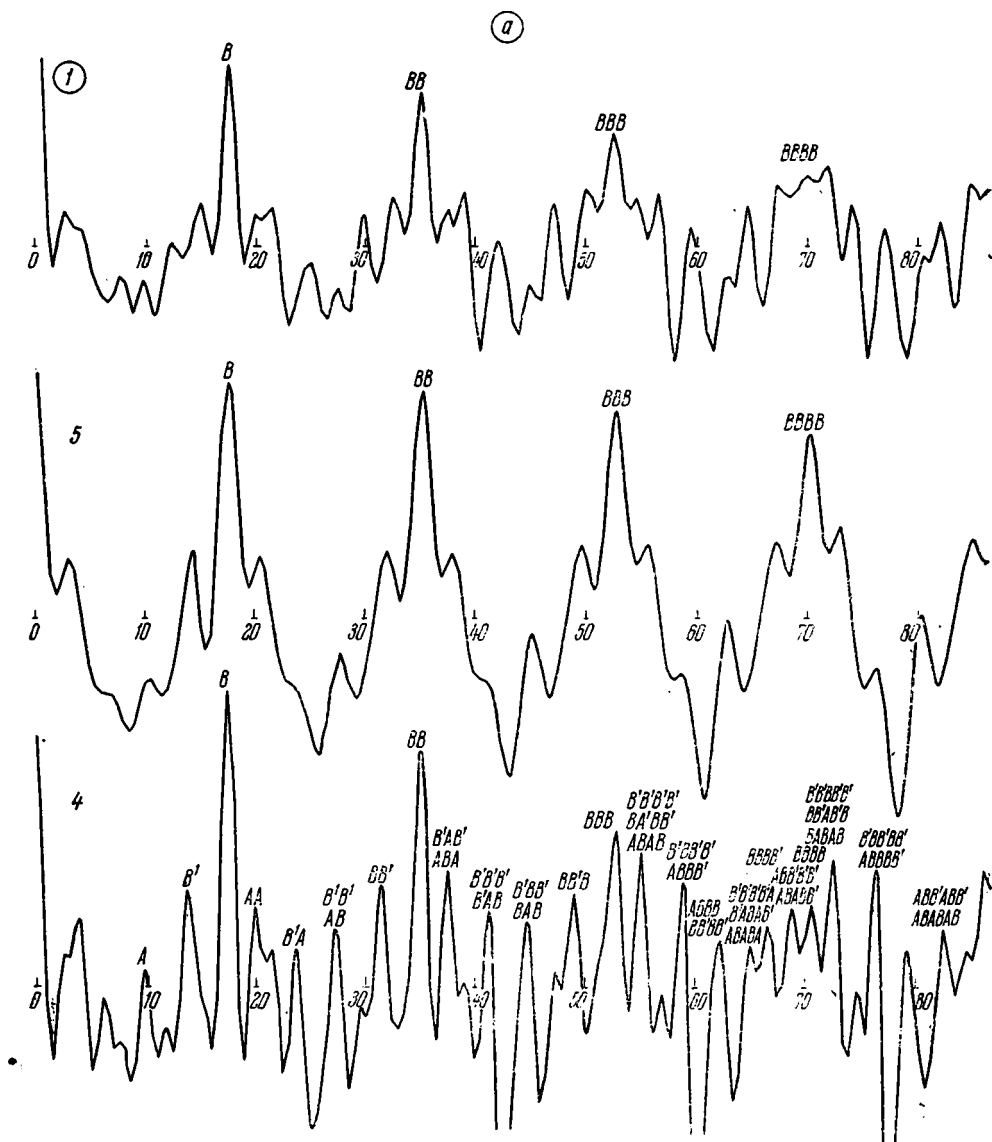
Количество К в монтмориллоните и $d_{(001)}$

№ обр. (опыт)	K_2O (%)	К (мг/экв)	$d_{(001)}$	
			воздушно-сухой	с глицерином
1. Исходный монтмориллонит	0,10	2	14,7	17,60
2. Насыщенный в 1 норм. р-ре K_2CO_3	10,91	232	12,6	14,03
3. Насыщенный в 1 норм. р-ре K_2CO_3 с кипячением	9,24	187	12,2	13,98
4. Насыщенный К в электродиализаторе	4,25	90	12,9	17,49
5. Неполностью насыщенный в простом диализаторе	1,39	30	13,3	17,67

Общее количество поглощенного калия определялось в каждой пробе методом пламенной фотометрии.

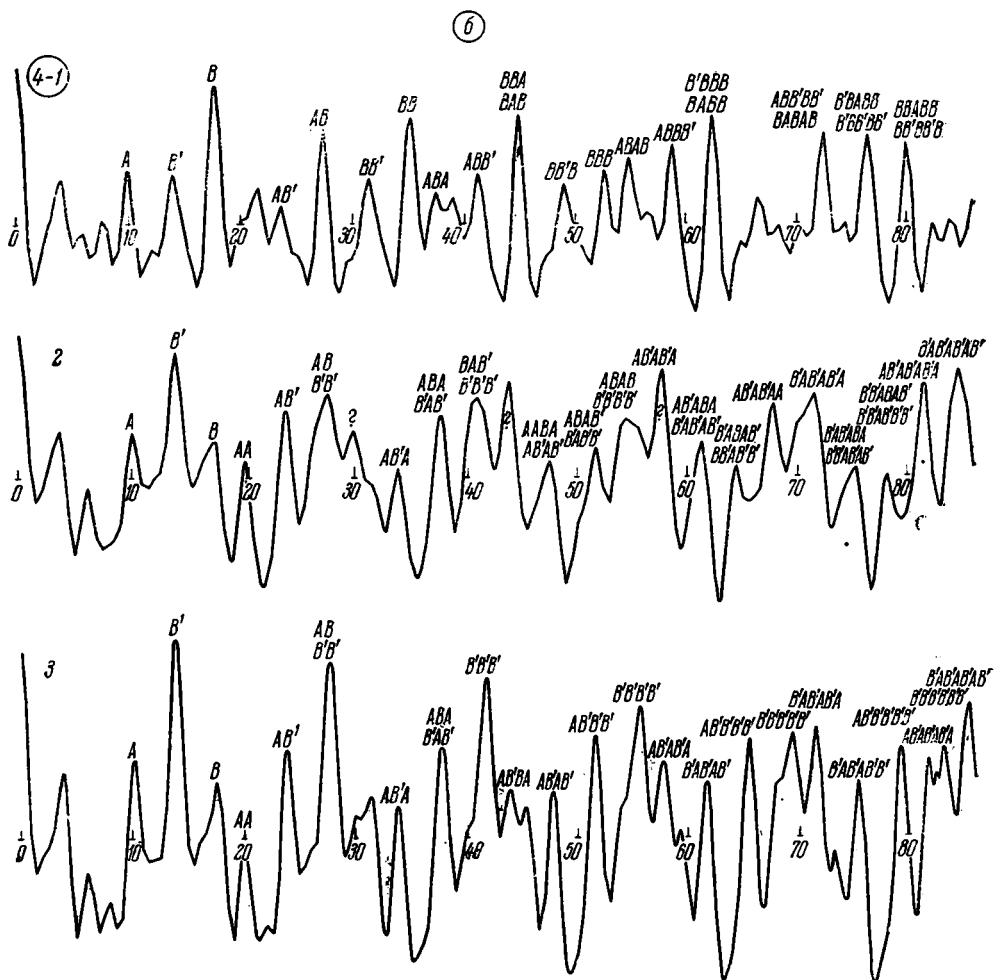
Как показано в таблице, с возрастанием «жесткости» обработки меняется и межплоскостное расстояние $d_{(001)}$ как в воздушно-сухих образцах, так и в образцах, насыщенных глицерином. В двух случаях при обработке монтмориллонита в растворе K_2CO_3 высокой концентрации насыщение его калием можно принимать за предельное. В таких образцах (обр. 2, 3) возникает однослойный комплекс с глицерином, но неполное насыщение (обр. 4 и 5) не препятствует главной массе слоев разбухать в глицерине до 17,6 Å. Наиболее важным обстоятельством является, однако, то, что d и I базальных отражений в каждом случае меняются от образца к образцу. Используя метод преобразования Фурье и предложенную Ю. С. Дяконовым формулу (1962б), мы можем найти статистическое распределение 10Å, 14 Å и 17 Å слоев структуры, возникшей благодаря неравномерной межслоевой сорбции калия и определить тенденцию к упорядоченности (или отсутствие ее) в распределении занятых и незанятых калием межслоевых промежутков. Анализ кривых (фиг. 3) показывает, что минимальное насыщение калием межслоевых промежутков (опыт 5) практически не влияет на структуру монтмориллонита. Это связано, по-видимому, с тем, что неполное насыщение приводит лишь к частичной замене катионов и принципиально не меняет плана их распределения, существовавшего в природном образце.

Вероятностная кривая этого образца (фиг. 3) показывает, что доминирующим типом наложения слоев в нем по-прежнему является сочетание типа ВВ... (17 Å слои). Однако на фоне этого главного мотива возникают слои с $d_{(001)} = 14$ Å, содержащие однослойный комплекс глицерина и даже некоторое количество «слизоподобных» 10 Å слоев. При этом тенденция упорядоченного чередования 17 Å и 14 Å слоев (ВВ') не проявляется, а из-за недостатка калия еще отсутствует сочетание подряд трех слоев типа А, или двух А в сочетании с В'.



Фиг. 3. Вероятностные кривые
А — слои 10 Å; В — слои 18 Å

Отсутствие упорядоченности в рассмотренном образце может быть объяснено «зонным действием» калия и возникновением неравномерно насыщенных частиц монтмориллонита, в периферических участках которого оказались избыточные количества поглощенного катиона, а во внутренних участках сохранились недонасыщенные пакеты. Это предположение тем более возможно, что на вероятностной кривой вырисовывается пик 20 Å, отражающий присутствие двукратно чередующихся слоев пересыщенных калием, в то время как этот образец сорбировал только 90 мг/экв калия, т. е. такое количество, которое еще не должно создать пересыщение. Кроме того, относительное количество 10 Å слоев, определенное по высоте соответствующего пика, столь незначительно, что при статистическом их распределении вероятность сочетаний ВА или сочетаний В'А во много раз выше, чем вероятность АА, и пик 20 Å при полном беспорядке практически не должен фиксироваться. На реальной же вероятностной кривой высота пика АА (20 Å) соизмерима с высотой 10 Å пика. Подобная картина может иметь место лишь при наличии пакетов с сосредоточенными в них пересыщенными слоями. Другими словами, при введении иона калия происходит захват этого катиона



распределения типов и сочетаний слоев

В'—слой 14 Å

поверхностными участками монтмориллонитовых частиц вплоть до создания пересыщенных зон при сохранении внутренних областей в частицах, резко недонасыщенных калием.

Зональное распределение различно измененных участков в кристаллах слюд отмечено в работе Б. С. Боброва и др. (1967), обнаруживших в кристалле частично гидратированного флогопита зоны различной степени гидратации, от чистого вермикулита в периферийной зоне кристалла до собственно флогопита во внутренних его участках. Непосредственно за зоной вермикулита была встречена зона смешанно-слоистого минерала вермикулит-флогопит в соотношении 1 : 1. Аналогичную картину закономерного чередования слоев слюды и вермикулита наблюдал Бассетт (Bassett, 1959). Он предположил, что потеря калия каким-либо слоем биотита приводит к упрочению связи калия в соседних слоях. Тем самым создается предпосылка к возникновению упорядоченной серии вермикулит — биотит. Однако природные процессы протекают столь длительно, что реализация наиболее выгодной модели может быть осуществлена полностью. В то же время любой эксперимент предполагает крайне быстрое, геологически — мгновенное, моделирование процесса и, следовательно, дает возможность рассчитывать на получение не тождественной, а лишь подобной картины.

Для осуществления более равномерного распределения калия, поглощенного образцом монтмориллонита, нами было произведено длительное кипячение суспензии этого образца (5 часов) без введения дополнительных порций калия и без дополнительной отмывки его, т. е. при условии сохранения количества сорбированного калия. Вероятностная кривая этого образца (фиг. 3, 4а) показывает заметное снижение высоты пика 17,6 Å, т. е. уменьшение количества слоев собственно монтмориллонита. Кроме того, на кривой ясно видно, что пик 20 Å (два слоя А) практически полностью нивелирован, хотя пик 10 Å относительно возрос. Аналогичная картина наблюдается и для пиков В' (14 Å) и В'В'. В обр. 4а пик 28 Å (В'В') отсутствует, хотя пик 14 Å отчетливо фиксируется на вероятностной кривой.

Таким образом, длительное кипячение образца привело в первую очередь к переработке еще неизмененных зон монтмориллонита и к более равномерному распределению калия по всему объему минеральных частиц. При этом относительное количество 10 Å слоев несколько возросло. Сочетание АВ или ВВ', а также сочетания АВВ', АВА свидетельствуют о том, что и насыщенный, и пересыщенный слой как бы взаимозаменяемы; слой В может разделять два слоя А, два слоя В' или слой А и В', но попарно слои, несущие высокий положительный заряд, не встречаются.

Рассмотрение более высоких порядков на вероятностной кривой позволяет отметить достаточно высокие пики АВАВ, АВВ'В, т. е. такие сочетания, которые говорят о смешанно-слоистом характере пакетов с закономерным чередованием катион-замещенных и незамещенных слоев. В процессе последовательного насыщения монтмориллонита калием оба эти слоя (А и В') выступают как антиподы слоя В, но, как будет показано ниже, при пересыщении суспензии катионом калия и при полной или почти полной ликвидации ненасыщенных слоев (В), последующая отмывка приводит к появлению серий АВ'А. В таких сочетаниях антиподом слоя А (10 Å) является уже слой В' (14 Å). Во всяком случае, мы можем рассматривать 14 Å слой как слой промежуточный, возникающий либо при заполнении межслоевых промежутков калием и создании слюдоподобных слоев, либо при вымывании калия и восстановлении структуры монтмориллонита.

В обр. 2 вместо 134 мг/экв калия (емкость поглощения природного образца) сорбировано 232 мг/экв, т. е. имеет место резкое пересыщение

межучточную фазу упорядоченно-смешанно-слоистой типа. Вполне вероятно, что широкое распространение упорядоченных смешанно-слоистых глинистых образований типа монтмориллонит — слюда, возникших как промежуточная фаза между собственно монтмориллонитом и слюдой (см. статью В. Д. Шутова, В. А. Дрица, Б. А. Сахарова в настоящем сборнике), может быть объяснено рассмотренным механизмом межслоевой сорбции калия. Однако для создания собственно слюдяного слоя, в котором калий находился бы в необменном положении, необходимо не только сблизить слои, но и закрепить этот эффект как упорядочением пространственного положения калия внутри слоя, так и созданием противоположного по знаку заряда в прилегающих к нему тетраэдрических слоях (замещение Si на Al). Скорость процесса такого замещения может находиться в пропорциональной зависимости от подвижности Si и Al и их концентраций в окружающей среде. Существование близко расположенного положительного заряда (K) может только способствовать этому процессу. Таким образом, мы можем сделать вывод о том, что тенденция к правильному чередованию монтмориллонитовых и слюдopodobных межслоевых промежутков в минералах типа алевардита закладывается на ранних стадиях процесса, выражаясь в «упорядоченной» межслоевой сорбции катионов. Последовательное развитие этого процесса во времени (в разрезе осадочной толщи) логически завершает его «упорядоченным» замещением Si на Al в первую очередь в слоях, уже подготовленных к такому замещению близким преимущественным сосредоточением положительного заряда.

ЛИТЕРАТУРА

- Бобров Б. С., Жигун И. Г., Талисман Л. С. и др. 1967. Исследование частично гидратированного монокристалла флогопита.— В кн.: Геология, свойства и применение вермикулита. Л., изд-во «Наука».
- Дьяконов Ю. С. 1962а. О закономерностях чередования слоев в смешанно-слоистой структуре вермикулит—биотит.— Кристаллография, 7, вып. 6.
- Дьяконов Ю. С. 1962б. О прямой расшифровке рентгенограмм смешанно-слоистых минералов при помощи методов преобразования Фурье.— Рентгенография минер. сырья, вып. 1.
- Коссовская А. Г. 1966. Типизация и генетическое значение смешанно-слоистых минералов глин.— В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., изд-во «Наука».
- Barshad I. 1948. Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions, X-ray analyses, differential thermal curves and water content.— Amer. Mineral., 33, № 11—12.
- Bassett W. A. 1959. The origin of the vermiculite deposit at Libby, Montana.— Amer. Mineral., 44, № 3—4.
- Tettenhorst R. T., Johns W. D. 1966. Interstratification in montmorillonite.— Clays and clay minerals, 25.
- E-an Zen. 1967. Mixed layer minerals as one-dimensional crystals.— Amer. Mineral., 52, № 5—6.

ВОПРОСЫ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ И ГЕНЕТИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ СЛЮДИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

А. Г. КОССОВСКАЯ, В. А. ДРИЦ

Диоктаэдрические слюдистые минералы являются одними из важнейших компонентов абсолютного большинства глин и играют существенную роль в составе многих других осадочных пород. Несмотря на чрезвычайно широкое распространение, данная группа минералов изучена относительно слабо. Это связано со следующими причинами:

1. Слюдистые минералы встречаются в различных типах осадочных пород обычно как составные компоненты полиминеральных смесей. Редкость мономинеральных объектов и сложность выделения мономинеральных фракций затрудняют их кристаллохимическое изучение.

2. Кристаллохимические характеристики диоктаэдрических слюдистых минералов колеблются в значительных пределах, что выражается: а) в широком изоморфизме катионов в октаэдрических слоях, значительных пределах замещения Si на Al в тетраэдрах, различном содержании K в межслоевых промежутках и, как следствие этого, в большом диапазоне колебаний значений октаэдрического, тетраэдрического и суммарного зарядов; б) в многообразии полиморфных и политипных модификаций и различиях в степени упорядоченности связанных как с вариациями в наложении слоев, так и с существованием разбухающих межслоевых промежутков.

3. Генезис диоктаэдрических слюдистых минералов может быть чрезвычайно разнообразным и не всегда поддающимся однозначной интерпретации. Они могут присутствовать в качестве обломочных компонентов, формироваться в результате преобразования (трансформации) других минералов со слоистыми структурами или, наконец, образовываться синтетическим путем, как, например, глаукониты.

Широкая распространенность и разнообразие типов слюдистых минералов создают благоприятную основу для поисков генетических связей между структурой минералов, их химическим составом, парагенезом сопутствующих компонентов и геологическими обстановками распространения. Авторы попытались осуществить это в настоящей работе, используя имеющийся в их распоряжении личный материал, накопленный в течение многих лет работы с осадочными породами различного возраста разных районов СССР в лаборатории осадочной минералогии Геологического института АН СССР, и литературные данные.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕНЕЗИСЕ СЛЮДИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

В последние годы появилось много работ, коренным образом изменивших прежние представления о генезисе слюдястых минералов осадочных пород. На результатах важнейших из них мы коротко остановимся в настоящем разделе.

Важным этапом в изучении семейства гидрослюд (иллитов)¹ была работа Уивера (Weaver, 1956). Он установил, что в различных типах осадочных пород и в современных осадках абсолютно преобладают иллиты модификации $2M_1$. На основании широко известной экспериментальной работы Йодера и Егстера (Yoder, Eugster, 1955), в которой было показано, что диоктаэдрические слюды типа $2M_1$ являются высокотемпературными образованиями, Уивер сделал вывод о преимущественно обломочном генезисе гидрослюд в осадочных породах. Следует подчеркнуть, что этот вывод, получивший широкий резонанс в геологической литературе, сыграл решающую роль в утверждении концепции обломочного происхождения глинистых минералов в целом.

Последующие работы (на некоторых из них мы остановимся) показали ошибочность позиций Уивера.

Вельде и Хауер (Velde, Hower, 1963), изучавшие сланцы палеозоя, показали, что абсолютным преобладанием в них пользуются иллиты политипной модификации $1Md$, примесь политипа $2M_1$ оказалась крайне незначительной.

Такой же результат был получен авторами настоящей работы, проанализировавшими многие сотни образцов глинистых пород от кембрия до третичных отложений различных регионов СССР.

По-видимому, ошибочные данные Уивера могли быть связаны с двумя причинами. Во-первых, небольшая примесь гидрослюды $2M_1$ обуславливала появление характерных отражений типа (111) и (021); не учитывая соотношения интенсивностей всех отражений, Уивер, вероятно, «пропустил» преобладающее присутствие политипа $1Md$, отнеся всю гидрослуду к одной модификации $2M_1$. Во-вторых, частое присутствие в тонких фракциях полевых шпатов также могло затруднить выявление модификации $1Md$.

Авторы считали, что правильные представления о генезисе гидрослюд в осадочных породах должны прежде всего базироваться на конкретных сведениях о специфике существования в течение осадочного цикла двух главнейших слюдястых минералов кристаллических пород: биотита и мусковита. С этой целью было предпринято специальное изучение поведения этих двух минералов при выветривании и гумидном типе диагенеза. Оказалось, что преобразование триоктаэдрических и диоктаэдрических слюд происходит совершенно различно (Коссовская, Дриц, 1970). Ряд трансформации биотит $\begin{matrix} \xrightarrow{\text{вермикулит}} \\ \xrightarrow{\text{хлорит}} \end{matrix}$ монтмориллонит, осуществляющийся через серию смешанно-слоистых фаз, изучен достаточно хорошо (Walker, 1950; Kossovskaya et al., 1963). Нами было показано, что особенностью этого процесса является диоктаэдризация новообразованных компонентов. Монтмориллониты, возникающие в результате видоизменения биотита в осадочных породах, всегда принадлежали к диоктаэдрическому типу². Существенно, что помимо назван-

¹ Термины «иллит» и «гидрослюда» имеют до настоящего времени очень широкое и произвольное толкование как в нашей, так и в зарубежной литературе. В СССР обычно используется термин гидрослюда, за рубежом — иллит. На вопросах терминологии мы остановимся ниже, сохранив в настоящем разделе наименования, используемые авторами соответствующих работ.

² Исключение представляют только осадки, формирующиеся в условиях засоленных водоемов с высокой концентрацией солей Mg в растворах.

ных минералов даже на ранних этапах процесса формируются в качестве самостоятельного компонента диоктаэдрические гидрослюда типа 1Md. Появление диоктаэдрической гидрослюда удалось зафиксировать не только в тонких фракциях, но и при исследовании монокристаллов разложенного биотита (Коссовская и др., 1963).

Таким образом, оказалось, что одним из источников формирования диоктаэдрических гидрослюд 1Md в осадочных породах может быть биотит — минерал, гораздо шире распространенный в кристаллических породах, чем мусковит.

Изменение мусковита при гумидном процессе разложения происходит совершенно иначе. Авторы попытались проследить этот процесс не только на материале тонких фракций, но и на примере изучения в разной степени разложенных «монокристаллических» листочков мусковита. Объектом исследования послужили каолиновые глины и коры выветривания месторождения Новые Весы (Чехословакия) и каолиновые глины угленосной толщи Подмосковского бассейна, содержащие обильную примесь обломочного мусковита; отдельные прослойки в глинах почти нацело сложены крупными чешуйками мусковита. Исследованию были подвергнуты листочки мусковитов размером 1—2 мм различной степени разложенности, разделенные по плотности на шесть фракций с интервалом плотностей от 2,85 до 2,50; изучение чешуек проводилось с использованием лауэграмм и рентгенограмм вращения. Кроме того, исследовались и различные размерные фракции от 100—10 до меньше 0,1 м.

Изучение монокристаллов в фракциях с различными плотностями показало, что, вопреки существующим в литературе представлениям (Brown, 1953; Rolfe, Jefferis, 1953; Rich, 1958; Brown, Jackson, 1958; Campez, 1962), при разложении мусковита не образуются промежуточные фазы, связанные с гидратацией минерала, т. е. ряд мусковит — иллит — диоктаэдрический вермикулит (смешанно-слоистые фазы) — монтмориллонит практически не существует при переработке крупнокристаллического мусковита. Пластинки фракции с удельным весом 2,85—2,80 имеют показатель преломления на базе $N_{\text{ср.}} = 1,588$ и представлены неизменным мусковитом, а с удельным весом меньше 2,50 ($N_{\text{ср.}} = 1,565$) — эпिताкситической псевдоморфозой кристалликов каолинита по мусковиту (табл. 1). Во всех промежуточных фракциях присутствует мусковит и каолинит с последовательным увеличением содержания последнего по мере снижения удельного веса фракции. Постепенное уменьшение среднего показателя преломления $N_{\text{ср.}}$ пластинок в интервале 1,588—1,565 является результатом не гидратации минерала, а усреднения показателей преломления каолинита и мусковита пропорционально содержанию слоев каждого из них в пластине ($N_{\text{ср.}} = N_{\text{к}}C_{\text{к}} + N_{\text{м}}C_{\text{м}}$, где $N_{\text{к}}C_{\text{к}}$ и $N_{\text{м}}C_{\text{м}}$ — показатели преломления и объемные концентрации каолинита и мусковита), т. е. здесь мы имеем дело как бы с «оптически смешанно-слоистыми» образованиями (Дриц и др., 1966). Данный процесс естественно отражается в изменении химического состава исследованных минералов (табл. 1). Никаких следов 14 Å минералов или каких-либо переходных фаз не обнаружено.

Интенсивность процесса каолинизации возрастает при диспергации материала. Во фракциях 0,10—0,01 и 0,01—0,001, а также меньше 0,001 мм, выделенных из того же образца, что и крупные пластины, каолинит составляет основную часть. Содержание слюды уменьшается от более крупных фракций к тонким. В тонких фракциях было обнаружено до 10—15% переходных фаз, представленных чаще всего 14 Å минералом типа диоктаэдрического вермикулита и в редких образцах — смешанно-слоистым образованием слюда-монтмориллонит. Так как содержание этих фаз ничтожно, то совершенно очевидно, что гидратация не является основной линией разложения мусковита. С на-

Таблица 1

Изменение мусковита при гумидном выветривании

Характеристика изменения мусковита	Размер фракции (в мм)						
	1—2					0,1—0,001	<0,001
Плотность	2,80	2,80—2,70	2,70—2,55	2,85—2,50	2,50		
Показатель преломления $N_{ср.}$	1,593	1,588	1,585—1,583	1,575	1,565	1,565	1,565
Химический состав							
SiO ₂	—	44,61	—	44,81	—	47,90	46,56
Al ₂ O ₃	—	34,92	—	38,5	—	35,95	37,00
Fe ₂ O ₃	—	1,30	—	0,88	—	1,03	1,38
FeO	—	0,84	—	0,5	—	0,38	0,38
MgO	—	0,08	—	0,03	—	—	—
CaO	—	1,29	—	0,31	—	—	0,44
Na ₂ O	—	0,73	—	0,32	—	0,11	0,08
K ₂ O	—	9,41	—	3,74	—	0,78	1,50
H ₂ O ⁺	—	6,04	—	9,29	—	11,68	11,59
H ₂ O ⁻	—	—	—	0,21	—	0,68	0,82
Фазовый состав, %							
Слюда	100	80	70	35	Следы	10—15	10
Каолинит	—	20	30	65	100	75—85	80—90
14 Å минерал	—	—	—	—		10—15	5—10

чальных этапов процесса гумидного разложения идет постепенное разрушение трехэтажных слоев слюды и образование двухэтажных слоев каолинита.

Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что слюды кристаллических пород, испытавшие выветривание, не могут служить основным источником обломочных деградированных гидрослюд типа 1Md в осадочных породах.

В последние годы интерес к изучению гидрослюд непрерывно возрастает. Наряду с накоплением нового обширного геологического материала, в изучении гидрослюд определяющее значение стали иметь экспериментальные работы по синтезу и выяснению пределов стабильности различных полиморфов, а также детальному кристаллохимическому исследованию структур данной группы минералов.

Группа американских исследователей (Gaudetta et al., 1966) дали подробную характеристику пяти образцам «классических» иллитов из карбонатных пород ордовика и силура и подугольных глин пенсильванской формации. Полученные результаты позволили названным авторам сформулировать, что следует понимать под наименованием иллит. К последним относятся диоктаэдрические алюминиевые 10 Å глинистые минералы слюдистого типа, состоящие из неразбухающих слоев и отличающиеся от мусковита дефицитом калия, дефицитом алюминия в тетраэдрических слоях, известным разнообразием катионов в октаэдрических слоях.

Бейли (Bailey, 1966) считает правильным рассматривать иллиты осадочных пород не как определенную минеральную группу, а как гетерогенную смесь обломочного мусковита 2M₁, обломочных гидрослюд, видоизмененных различными процессами, и новообразованных слюд

типа 1М или 1Мd. Соотношение отдельных компонентов может широко варьировать в зависимости от конкретных геологических обстановок. Примесь обломочных слюд $2M_1$ может быть определена на основании данных калий-аргонового метода (Bailey et al., 1962).

Хауер и Моут (Hower, Mowat, 1966) изучили 21 образец чистых иллитов и смешанно-слоистых иллит-монтмориллонитовых минералов из различных осадочных пород. Авторы пришли к выводу, что иллиты могут рассматриваться как конечный член ряда монтмориллонит—смешанно-слоистые минералы—иллит. Иллиты характеризуются комплексом определенных кристаллохимических признаков, позволяющих считать их самостоятельной минеральной группой, которая не могла возникнуть за счет деградации высокотемпературных слюд изверженных и метаморфических пород.

Весьма интересные материалы, в известной мере подтверждающие точку зрения Хауера и Моута, были экспериментально получены Ризманом и Келлером (Reesman, Keller, 1967). Эти авторы использовали эталонные образцы иллитов, изученных ранее Годетто (Gaudetta et al., 1966). Значения свободной энергии, рассчитанные по данным ионного растворения для этих образцов, оказались очень близкими между собой. Кроме того, было показано, что термодинамическая устойчивость иллитов различного генезиса иногда даже превышает устойчивость мусковита. На основании полученных данных Ризман и Келлер пришли к заключению, что при процессах осадкообразования, диагенеза и последующего эпигенеза происходит как бы гомогенизация состава иллитов, и независимо от их первичного происхождения (обломочного или аутигенного) возникает устойчивая фаза, обладающая минимальной свободной энергией и относительно узкими рамками вариаций химического состава.

Решающую роль в пересмотре взглядов на обломочный генезис гидрослюд сыграла серия экспериментальных работ Вельде (Velde, 1965, 1966). Прежде всего, Вельде установил, что диоктаэдрические слюды $2M_1$ являются не только высокотемпературными образованиями. Ему удалось синтезировать эту модификацию слюды при температуре в 125° и давлении 4500 атм. Было показано также, что при идеальном мусковитовом составе это единственная стабильная модификация. Слюды 1М и 1Мd при подобном составе метастабильны. Широкая распространенность полиморфов 1М и 1Мd в осадочных породах может быть связана, по мнению Вельде, либо с отклонениями их состава от идеального мусковитового (в частности, с постоянным присутствием железа и магния), либо с ранней кристаллизацией метастабильных продуктов в соответствии с правилом Освальда.

Вельде также экспериментально показал легкость преобразования каолинита в слюду типа 1Мd в присутствии содержащих калий минералов и высказал предположение о возможном широком распространении данного процесса в природе.

Результаты Вельде согласуются с наблюдениями, полученными при изучении природных слюд. Хорошо известно, что гидрослюды осадочных пород модификации 1М и 1Мd никогда не имеют идеального мусковитового состава, отличаясь повышенным содержанием двухвалентного железа и магния, более низким зарядом в тетраэдрических сетках и соответственно пониженным содержанием калия. В условиях повышающихся температур и давлений реализуется ряд преобразований $1Мd \rightarrow 1М \rightarrow 2M_1$, полученный экспериментально и установленный в мощных разрезах осадочных толщ, подвергшихся процессам глубинного эпигенеза и начального метаморфизма. Этот ряд был установлен А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым (1963) и особенно подробно исследован Г. В. Карповой (1965, 1967, 1968) и Максвеллом и Хауером (Maxwell, Hower, 1967).

Карповой (1965—1968) удалось показать не только постепенную смену названных политипных модификаций, но и проследить процесс «очищения» иллитов от двухвалентных катионов при переходе от слюды 1Md к слюдам 2M₁, появляющимся в породах, находящихся на стадии глубинного эпигенеза и метакгенеза.

Можно думать, что очищение иллитов в обстановке повышающихся температур и давлений является основным фактором, вызывающим преобразование модификаций 1Md, 1M, неустойчивых при мусковитовом составе в 2M₁.

Следует также упомянуть, что Вельде объяснял присущие иллитам повышенные содержания железа и магния тем, что иллит может рассматриваться как твердый раствор мусковита и хлорита с содержанием последнего не выше 20%. Свои выводы он подтвердил экспериментально. При нагревании природных иллитов происходила следующая реакция: иллит → хлорит + мусковит → биотит + мусковит. Существенным в опытах Вельде оказалось и то, что твердых растворов мусковит + селадонит не существует, в то время как растворы хлорит + мусковит → иллит синтезируются довольно легко. Постоянная природная ассоциация мусковита и хлорита в породах, принадлежащих к фации зеленых сланцев, делает данное заключение вполне вероятным. Однако еще требуются дополнительные исследования.

Представления о генезисе гидрослюд дополнились недавно принципиально новыми и очень важными данными. Н. В. Ренгартен и В. А. Дричем (1967) была описана несомненно аутигенная гидрослюда типа 2M₁, сформировавшаяся в поверхностных условиях. Почти мономинеральные образования гидрослюды были обнаружены в пустотах сталактитовых известняков плиоценового возраста в районе Одессы. Любопытно отметить, что иллиты модификации 2M₁, описанные Годеттой (Gaudetta et al., 1966; Мериленд, Рок-Айсленд и Биверс Бенд), все были приурочены к карбонатным породам. Это дает основание предположить, что в карбонатных породах в условиях низких температур и давлений, по неясным пока причинам, способны образовываться иллиты модификации 2M₁.

Несмотря на пристальное внимание исследователей к вопросам кристаллохимии и генезиса гидрослюды, проявившееся в многочисленных работах последних лет, проблема взаимоотношений иллитов и заведомо аутигенных гидрослюды типа глауконитов оказалась удивительно мало изученной.

Первыми, обратившими внимание на соотношение кристаллохимических особенностей иллитов и глауконитов, были Юнг (Jung, 1954) и Келлер (Keller, 1958). Они обнаружили гидрослюды, названные Юнгом железистыми иллитами, а Келлером — глауконитовыми слюдами, которые по своему химическому составу и, прежде всего, по содержанию трехвалентного железа занимали промежуточное положение между алюминиевыми иллитами и глауконитами.

Порренга (Porrenga, 1968) систематизировал материалы, характеризующие минералы этой промежуточной группы, и назвал их глауконитовыми иллитами. Важным является близкий генезис минералов данной группы, приуроченных к осадкам засоляющихся озер и лагун.

Глауконитам, как известно, посвящена обширнейшая литература. Несмотря на это, до сих пор не установлены взаимосвязи кристаллохимических особенностей глауконитов с типами вмещающих пород и условиями образования. Как следствие этого, генетическая классификация глауконитов пока отсутствует. Это обстоятельство специально подчеркнуто Милло (Millot, 1964) в его известной монографии.

Сумма сведений о глауконитах сводится, в основном, к следующим наблюдениям. Милло (Millot, 1964), а вслед за ним Дуле и Один (Doul-

let, Odin, 1968) подчеркнули минералогическую неоднородность окружающих зерен (пеллет), пластинчатых выделений и других образований, к которым применяется обычно термин глауконит. Они предложили применять для них наименование глаукония, сохранив термин глауконит только в минералогическом смысле.

Рядом авторов установлено, что глаукониты могут характеризоваться различной степенью упорядоченности, образуя ряд от 1M до 1Md. В неупорядоченных разностях встречаются нередко разбухающие межслоевые промежутки, количество которых обычно не превышает 20—25%. Вопрос о присутствии большего количества разбухающих слоев пока остается открытым. Степень упорядоченности коррелируется с содержанием калия, меняющегося по мере уменьшения окристаллизованности примерно от 9 до 6% (Douillet, Odin, 1968).

Бентор и Кастер (Bentor, Kaster, 1965) выделили те же самые структурные типы глауконитов, что и французские исследователи, но отметили, что глаукониты типов 1M и 1Md свойственны гранулам, распространенным в песчаниках и известняках, а разбухающие разновидности приурочены к глинистым породам.

Другими исследователями эта закономерность не отмечалась.

ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЛЮД И ГИДРОСЛЮД

Обширный фактический материал, накопленный к настоящему времени, делает возможным и целесообразным подойти к обобщению данных по слюдам и гидрослюдам с определенных позиций, заключающихся в выявлении взаимосвязей между их химическим составом, структурными особенностями и генезисом. Именно эти три параметра, с помощью которых можно наиболее полно охарактеризовать все разнообразие гидрослюдов, были положены авторами в основу генетической классификации семейства диоктаэдрических слюдястых минералов.

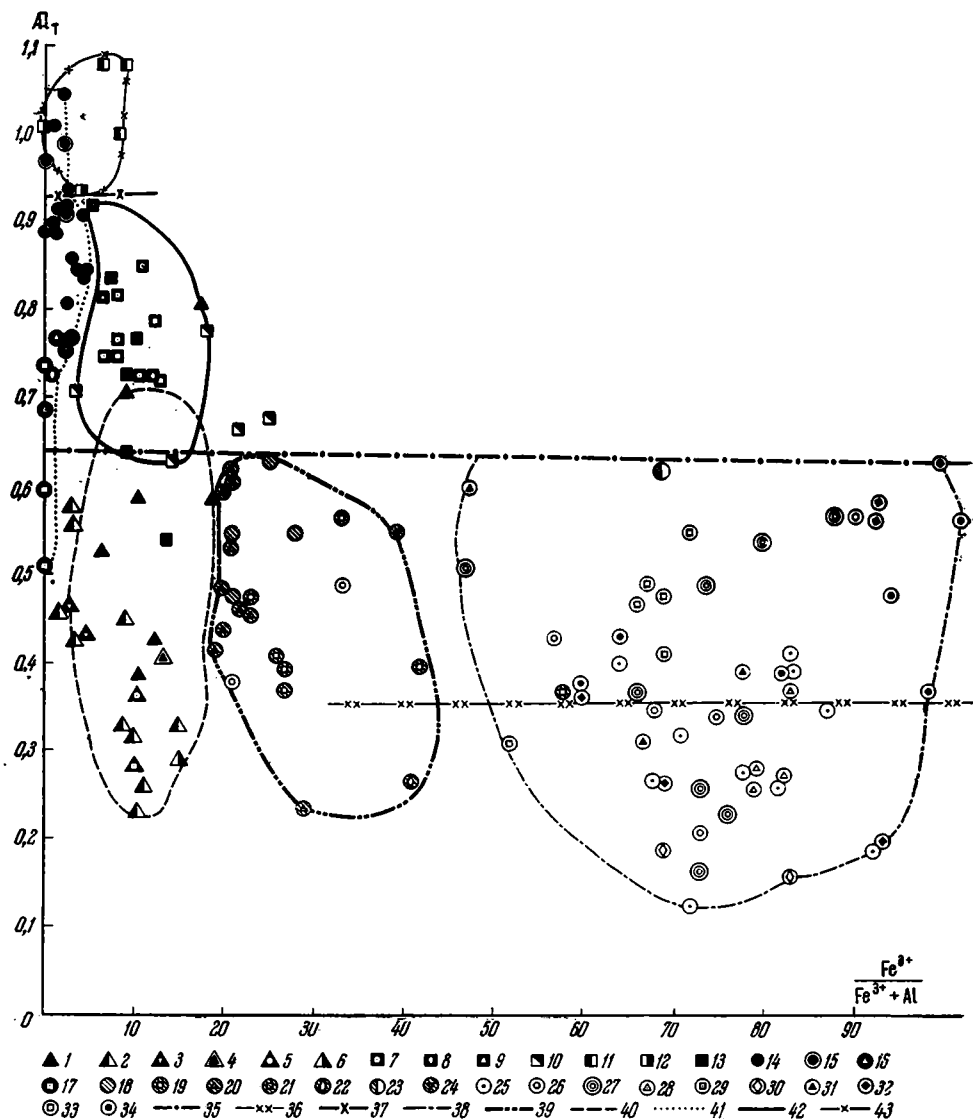
При рассмотрении химического состава анализировались следующие данные. 1. Характер заселения октаэдрических позиций структуры катионами разного типа; особенно важным оказалась степень железисто-

сти, выраженная коэффициентом $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}}$. 2. Величина заряда октаэдрического слоя, определяющаяся соотношением двухвалентных и трехвалентных катионов. 3. Величина заряда тетраэдрических сеток, определяющаяся замещением кремния на алюминий. 4. Значение суммарного заряда и его связь с числом межслоевых катионов.

При анализе структурных особенностей внимание фиксировалось на полиптипии, степени упорядоченности в наложении слоев, количестве разбухающих межслоевых промежутков и характере их распределения в структуре.

При характеристике генетических групп гидрослюдов учитывались конкретные физико-химические и термодинамические обстановки их формирования.

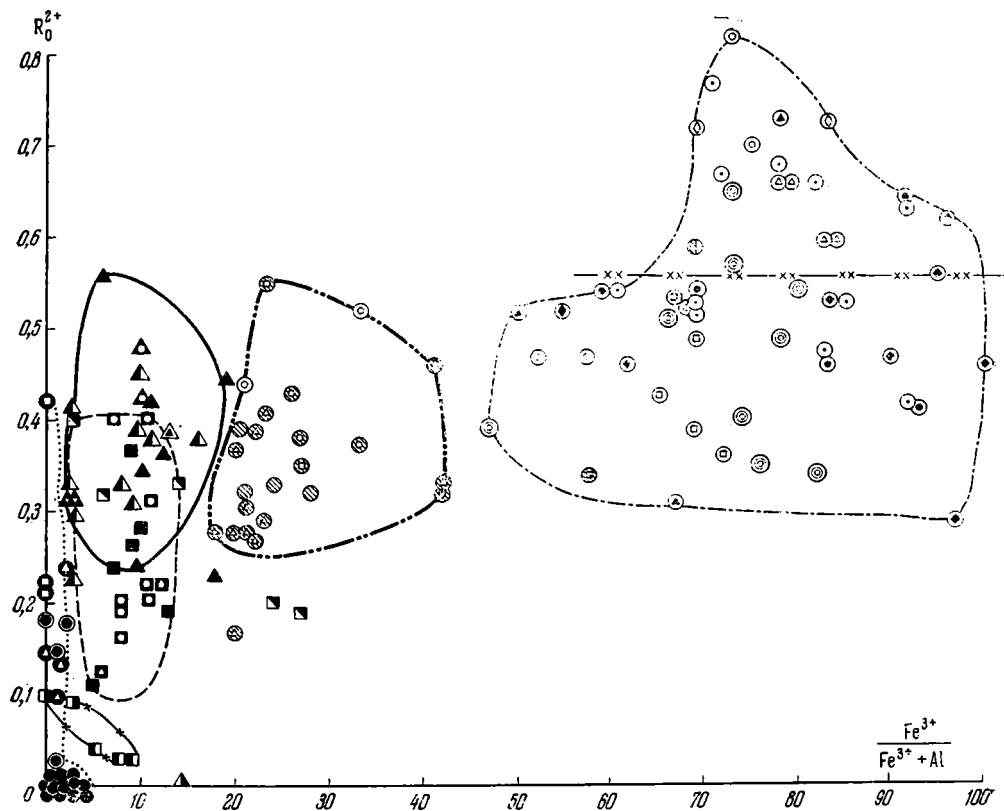
В работе использованы как личные материалы авторов, так и оказавшиеся доступными литературные данные, достаточно представительные характеризующие мономинеральные образцы диоктаэдрических гидрослюдов и слюд различного генезиса. Все химические анализы были пересчитаны на кристаллохимические формулы. Расчет проводился по обычной схеме, основанной на предположении, что анионный каркас слюды имеет суммарную отрицательную валентность — 22 на половину содержания ячейки; избыточная H_2O^+ связывалась, согласно последним данным (Hower, Mowatt, 1967), не с оксонием, а с «островными линзами»,



Фиг. 1. Зависимость величины тетраэдрического заряда слоев Al_T от степени железистости $\frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+}+Al^{3+}}$

Группа алюминиевых слюд. Образцы иллитов и гидрослюдов пород, не измененных эпигенезом: 1 — Карпова (1965, 1968); 2 — Hower, Mowatt (1966); 3 — Сидоренко (1964); 4 — Гурджий (1965); 5 — Gaudetta et al. (1966); 6 — Ренгартен, Дриц (1967). Образцы иллитов пород глубинного эпигенеза: 7—8 — Карпова (1968, 1966); 9 — Геренчук (1964); 10 — Triplehorn (1963); 11 — Deer et al. (1962). Мусковиты метаморфических пород: 12 — Deer et al. (1962); 13 — Судовникова (1963). Гидротермальные слюды: 14 — Deer et al. (1962); 15 — Yamomota (1967); 16 — Мельников, Фашкин, 1967; 17 — Федорчук (1959). **Группа железистых иллитов:** 18—19 — данная работа; 20 — Gabis (1963); 21 — Jung (1954); 22 — Porrenga (1967); 23 — Parry, Reeves (1966); 24 — Keller (1958). **Группа глауконитов:** 25 — Osborn et al. (1941); 26 — Douillet, Odin, (1968); 27 — Насидзе (1966); 28 — Баранова (1961); 29 — Горбунова (1961); 30 — Фенюшина (1961); 31 — Кропачев и др. (1968); 32 — Лангер-Кузьнярова (1963); 33 — Bentor, Kaster (1965); 34 — Deer et al. (1962). **Границы полей:** 35 — глауконитов; 36 — железистых иллитов; 37 — иллитов и алюминиевых гидрослюдов пород, не измененных эпигенезом; 38 — иллитов пород зоны глубинного эпигенеза; 39 — мусковитов метаморфических пород; 40 — гидротермальных мусковитов, Гидромусковитов и т. п.

Границы значений тетраэдрического заряда, разделяющие поле: 41 — слюд метаморфических пород и иллитов осадочных пород, переработанных глубинным эпигенезом; 42 — слюдяных минералов (алюминиевых иллитов и гидрослюдов, железистых иллитов и глауконитов), сформировавшихся в основном в диагенезе от иллитов зоны глубинного эпигенеза; 43 — условная граница, разделяющая поле глауконитов на собственно глаукониты и глауконитовые иллиты



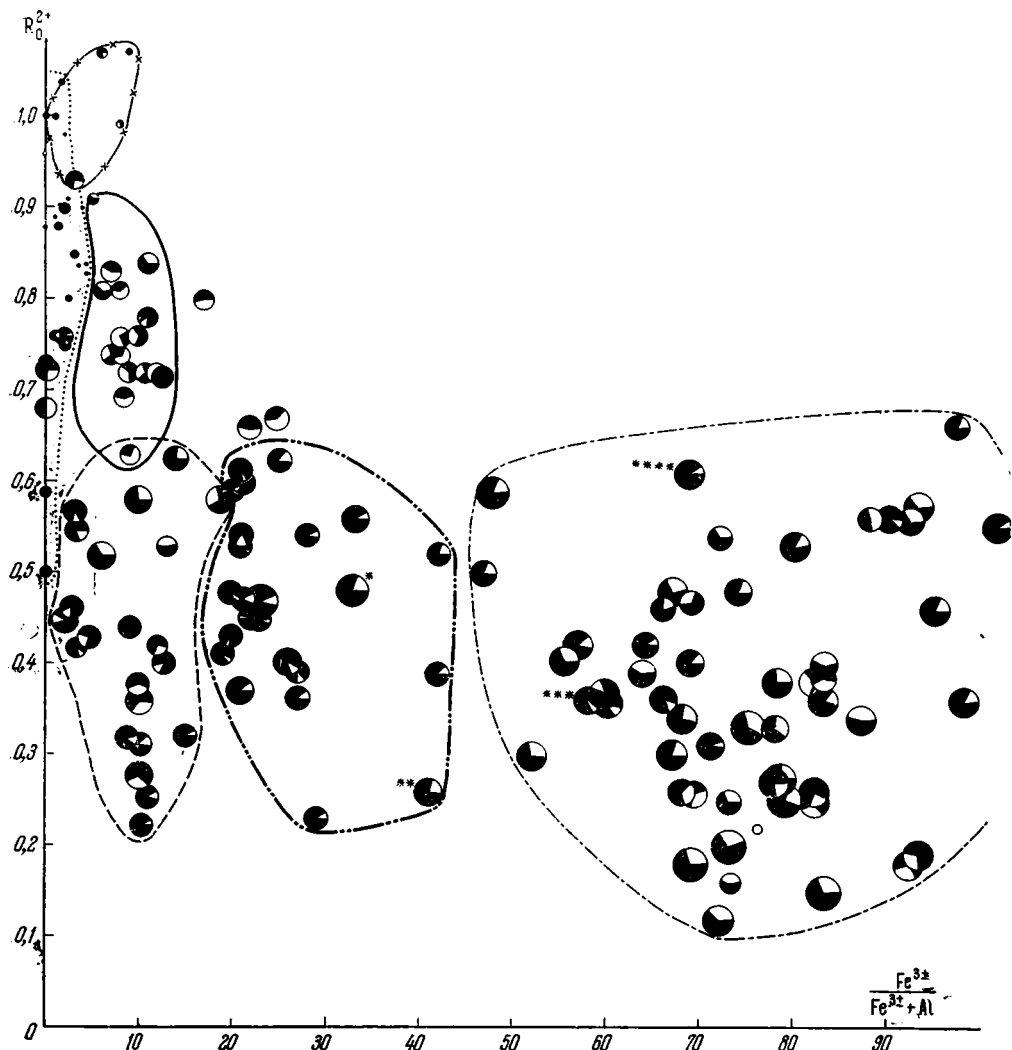
Фиг. 2. Зависимость величины октаэдрического заряда $R_{0\text{ит}}$ от степени железистости $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}}$. При расчете величины октаэдрического заряда принималось, что сумма октаэдрических катионов равна двум (избыток двухвалентных катионов условно относился к междоельным)

Условные обозначения см. на фиг. 1

заполненными молекулами воды. Сумма октаэдрических катионов на половину ячейки принималась равной двум. Был построен ряд графиков (фиг. 1, 2, 3), позволивших рассмотреть кристаллохимические особенности гидрослюд различных типов. Обратимся к анализу этих графиков. Одним из самых выразительных параметров, позволивших выделить различные типы гидрослюд, оказалась «степень» их железистости, в частности содержание Fe^{3+} в октаэдрических позициях структуры (Jung, 1954). В зависимости от этой константы были проанализированы изменения зарядов тетраэдров, октаэдров и суммарного заряда слоев. Как это видно из графиков, очень четко выделяются группы глауконитов и промежуточных железистых иллитов, алюминиевые слюды и гидрослюды, в свою очередь разбивающиеся на ряд подгрупп, тесно связанных, как это будет видно из дальнейшего изложения, с их генезисом.

Группа алюминиевых слюд и гидрослюд

Эта группа объединяет слюдястые минералы, отличающиеся чрезвычайно большим разнообразием генезиса, структурных особенностей и вариацией химического состава. Общими особенностями этой группы



Фиг. 3. Изображение на графике зависимости $R_{\text{окт}}$ от $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}}$ содержания и состава

двухвалентных катионов. Радиус кружков пропорционален количеству двухвалентных катионов. Отношение черных и светлых сегментов кружков соответствует отношению

$$\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}^{2+}}$$

Звездочками обозначены образцы глауконита и Fe-иллитов, попадающие в границы «чужих полей»

минералов являются низкие значения степени железистости $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}}$ изменяющиеся от 0 до 0,20, относительно высокий тетраэдрический заряд и низкий октаэдрический (табл. 2).

В пределах групп довольно четко выделяются отдельные генетические подгруппы: а) мусковиты, серициты и фенгиты гидротермальных и метаморфических пород, б) иллиты (гидрослюды) политипа $2M_1$ терригенных пород (цемент песчаников и аргиллиты), принадлежащих к зоне глубинного эпигенеза — метакгенеза, в) иллиты и гидрослюды политипа $1M$ и $1Md$ терригенных пород зоны начального эпигенеза.

Таблица 2

Номенклатура и кристаллохимическая характеристика диоктаэдрических слюдистых минералов

Группы диоктаэдрических слоистых минералов		Кристаллохимическая характеристика					Поли- типия
		Состав определя- ющих катионов в октаэдрах	Пределы желези- стости Fe ³⁺ Fe ³⁺ +Al ³⁺	Пределы заряда			
Без разбу- хающих промежут- ков	С разбуха- ющими промежут- ками			тетраэдри- ческого	октаэдри- ческого	суммарного	
Мусковиты	Гидрому- ковит	Al	0—0,10	0,50—1	0—0,40	0,90—1,1	2M, 1M, 3T
Иллиты	Алюминие- вая гидро- слюда	Al (Mg, Fe ²⁺)	0,05—0,20	0,30—0,85	0,10—0,55	0,60—1,1	1Md, 1M, 2M ₁
Желези- стые илли- ты	Желези- стые гидро- слюды	AlFe ³⁺ (Mg)	0,20—0,40	0,35—0,60	0,25—0,40	0,55—0,85	1Md, 1M
Глаукониты	Глаукони- товые гид- рослюды	Fe ³⁺ Al(Mg, Fe ²⁺)	0,50—1,0	0,10—0,55	0,30—0,75	0,75—0,90	1Md, 1M

Подгруппа мусковита отличается минимальной железистостью ($\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Al}} \leq 0,1$), сосредоточенностью заряда в основном в тетраэдрах и минимальным содержанием в октаэдрах двухвалентных катионов.

Необходимо отметить, что данная подгруппа была взята авторами только в качестве сравнительного материала. Однако даже на немногих использованных образцах наметились интересные тенденции, которые делают целесообразным постановку специальных исследований кристаллохимической специфики гидротермальных и метаморфических алюми-ниевых слюд. Оказалось, что гидротермальные слюды мусковитового со-става практически не содержат железа, характеризуются разнообразием политипных модификаций, в частности, присутствием политипов 3T, 2M₁, 1M и 1Md и довольно широкими вариациями заряда в тетраэдриче-ских и октаэдрических слоях (от 0,5 до 0,8 в тетраэдрах, 0,1—0,4 в окта-эдрах для слюд типа 1M и от 0,8 до 1 в тетраэдрах и 0—0,1 в окта-эдрах для политипа 2M₁).

Мусковитовые слюды метаморфических пород могут содержать по-вышенные количества железа, характеризуются единственной политип-ной модификацией 2M₁ и зарядом, сосредоточенным почти исключитель-но в тетраэдрах (фиг. 1, 2). Важно отметить, что пределы железистости метаморфических слюд практически совпадают с таковыми для иллитов глубинного эпигенеза, как бы подчеркивая возможную генетическую преемственность этих двух типов.

Подгруппа иллитов (гидрослюд) 2M₁ и 1M пород, измененных глу-бинным эпигенезом — метагенезом, занимает как бы промежуточное положение между метаморфическими мусковитовыми слюдами и гид-рослюдами типа 1M и 1Md пород, не измененных процессами эпигенеза. Особенно наглядно эта особенность выявилась при анализе очень де-тально изученных материалов Г. В. Карповой (1965—1968).

Данная подгруппа иллитов занимает вполне определенное поле на графике зависимости величины тетраэдрического заряда от степени же-лезистости (см. фиг. 1). Степень железистости колеблется в пределах от 0,05 до 0,20, величина тетраэдрического заряда — от 0,6 до 0,85, окта-эдрического — от 0,1 до 0,4. Таким образом, данное поле отличается от поля метаморфических слюд по величине тетраэдрического заряда (при

тон же степени железистости), а от поля гидротермальных слюд — по степени железистости (при близких пределах колебаний тетраэдрического заряда; см. фиг. 1, 2).

Характерной особенностью данной подгруппы, отличающей ее от подгруппы мусковитов в целом, является повышенное содержание двухвалентных катионов в октаэдрических слоях, колеблющееся, в основном, в пределах от 0,25 до 0,4, примерно с равным соотношением Fe^{2+} и Mg. Два образца, выходящие по степени железистости за пределы поля данной подгруппы, относятся к числу иллитов, описанных Годетта (Gaudetta et al., 1966). Хотя их геологическое положение авторами указано (они относятся к терригенным породам пенсильванской формации Иллинойса), однако отсутствие сведений о степени эпигенетической переработки пород, из которых были взяты данные образцы, делает отнесение их к описанной подгруппе в известной степени условным.

Судя по наиболее достоверным материалам Г. В. Карповой, иллиты пород зоны глубинного эпигенеза-метагенеза относятся главным образом к политипной модификации $2M_1$ или смеси $2M_1$ и $1M$. Однако мономинеральный иллит из цемента глубоко эпигенетически измененных песчаников кембро-ордовика Алжира, описанный детально Триплексорном (Triplehorn, 1963), имеет модификацию $1M$.

Подгруппа гидрослюд (иллитов) пород, не измененных эпигенезом, довольно четко обособляется на графиках, совпадая по степени железистости со слюдами глубинного эпигенеза и метаморфизма, но отличаясь от последних пределами значений зарядов тетраэдрических (от 0,28 до 0,6) и октаэдрических (от 0,35 до 0,55) слоев (см. фиг. 1, 2). Количество двухвалентных катионов в октаэдрических слоях структуры увеличивается по сравнению с вышеописанными группами и колеблется для большинства образцов в пределах от 0,35 до 0,6. Все гидрослюды этой группы относятся чаще всего к политипной модификации $1Md$. Модификация $1M$ встречается реже и главным образом в цементе песчаных пород.

В это же поле, по существу, попадают своеобразные гидрослюды, ассоциирующие с карбонатными породами и относящиеся к политипу $2M_1$. В одном случае их аутигенное происхождение несомненно (Ренгартен, Дриц, 1967), в других (Gaudetta et al., 1966), как мы уже говорили, очень вероятно, судя по геологической характеристике образцов, хотя авторы на вопросах их генезиса не останавливаются.

Близкий состав элементарных ячеек несомненно аутигенной гидрослюды, возникшей в карбонатных породах в условиях диагенеза — начального эпигенеза, и гидрослюды, выделенных из неизмененных терригенных пород, представляет весьма интересный факт, заслуживающий дальнейшего исследования.

Группа железистых иллитов (гидрослюд)

Данная группа минералов привлекла внимание исследователей сравнительно недавно. В связи с этим в литературе имеется немного сведений о характере и генезисе этих образований, что делает необходимым в данной работе рассмотреть их более подробно.

До 1968 г. были известны только единичные находки гидрослюды промежуточного состава между глауконитами и иллитами, названные различными исследователями железными, или железистыми, иллитами (Jung, 1954; Gabis, 1963), глауконитовой слюдой (Keller, 1958; Parry, Reeves, 1966) и глауконитовым иллитом (Porrenga, 1968).

Решительно во всех работах внимание авторов концентрировалось на двух обстоятельствах: 1) описании кристаллохимической индивидуальности гидрослюды данного типа, 2) специфике генезиса, связанного, в от-

личие от глауконитов, с неморскими обстановками. Все «зеленые слюды», как их часто называют, были обнаружены в осадках континентальных водоемов озерного или лагунного типов. Особенно интересно то, что Перри и Ривс (Parry, Reeves, 1966) обнаружили «глауконитовые слюды» в современных доломитовых осадках одного из озер Моунд Лин (США). В тех же осадках ими был обнаружен позднее сепиолит.

Считая самым важным результатом своих исследований выявление неморского генезиса специфических железистых иллитов, морфологически и микроскопически близких к глаукониту, все авторы не сосредоточили внимания на особенностях их генезиса, оказавшегося во всех случаях связанным с водоемами эвапоритовых обстановок. Не сделал этого и Порренга (Porrenga, 1968), первый обобщивший все имеющиеся материалы по железистым слюдам и давший сводную таблицу их встречаемости и условий образования.

Нами железистые иллиты были встречены в кунгурских и верхнеказанских отложениях Приуралья и в верхнем девоне северо-западных районов Русской платформы. В обоих случаях они были связаны с осадками засоляющихся водоемов, представленных доломитовыми мергелями, доломитами и гипсами.

Мономинеральные образования железистых иллитов были встречены в двух морфологически отличных формах. Первая представляла отдельные корочки, пленки и вкрапленники интенсивно зеленого цвета на плоскостях напластования доломитовых мергелей и гипсово-ангидритовых пород. Под микроскопом эти образования с ярко-зеленой окраской и характерной агрегатной поляризацией чрезвычайно напоминали глауконит; показатель преломления — $1,607 \pm 0,005$. Второй тип — это прослои глини мощностью до 2—3 м, переслаивающиеся с загипсованными доломитами и доломитовыми мергелями. Под микроскопом в шлифах глинистое вещество имеет однородную структуру, связанную со строгой ориентировкой отдельных глинистых частиц, что приводит к одновременному погасанию и просветлению поля зрения при поворотах столика. Поляризационная окраска довольно высокая, в желто-белых тонах, показатель преломления природно-ориентированных агрегатов $\sim 1,600 \div 1,605$. Вся масса глинистого вещества равномерно пронизана ромбоэдрическими кристалликами доломита, размером 0,05—0,08 мм.

Рентгеновская характеристика железистых иллитов обоих морфологических типов очень сходна. Дифрактограммы минералов содержат серию базальных отражений с $d_{(001)}$, равной 10—10,1 Å, не изменяющуюся при насыщении глицерином и при прокаливании. Политипная модификация железистых иллитов как в наших образцах, так и в образцах, изученных Перри и Ривсом (Parry, Reeves, 1966) и Порренга (Porrenga, 1968), — 1M—1Md.

Очень важное обстоятельство — практическая однотипность химического состава и структуры железистых иллитов, образующих как зеленые корочки, вкрапленники и примазки несомненно аутигенного происхождения, так и вещества довольно мощных прослов глини. Характеристика изученных образцов и их сравнение с литературными материалами приведены в табл. 3. На вопросах генезиса этой группы минералов мы специально останавливаться ниже.

Все железистые иллиты, связанные с эвапоритовыми бассейнами, занимают на составленных графиках (см. фиг. 1, 2) четко ограниченное поле, расположенное между полями алюминиевых гидрослюд и глауконитов, определяемое пределами железистости от 0,20 до 0,40. Обращает внимание то, что значение колебаний тетраэдрического и октаэдрического зарядов, а также количество двухвалентных катионов находятся в тех же пределах, что и для алюминиевых гидрослюд «низкотемпературной» подгруппы (т. е. пород, не измененных процессами эпигенеза).

Характеристика железистых иллитов терригенно-эвапоритовых формаций

[illegible]

Отличием от последних является очень низкое содержание, а иногда и отсутствие двухвалентного железа. Причина этого — вероятно, отсутствие органического вещества в составе осадков эвапоритовых водоемов, необходимого для восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} . Исключение составляет только образец Перри и Ривса (Perry, Reeves, 1966) из современных осадков, попавший по степени железистости в глауконитовое поле, но имеющий по сравнению с глауконитами более высокий тетраэдрический заряд. Спецификой этого минерала является также высокое содержание Na_2O , приближающее его к парагонитовым гидрослюдам.

Группа глауконитов

Детальному кристаллохимическому изучению глауконитов посвящены многочисленные работы, и основные их особенности известны достаточно хорошо. Важнейшей чертой их структуры, помимо высокого содержания трехвалентного железа, является иное, чем в алюминиевых слюдах, распределение зарядов — большое содержание двухвалентных октаэдрических катионов приводит к локализации заряда преимущественно в октаэдрах структуры.

По значениям $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}}$ поле глауконитов резко отчленяется от поля железистых слюд. Пределы колебаний коэффициента железистости колеблются от 0,5 до 1, хотя наибольшее число образцов глауконитов разного возраста и разных регионов попадают в область значений $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}}$ от 0,65 до 0,85. Тетраэдрический заряд меняется от 0,1 до 0,55, а октаэдрический — от 0,3 до 0,75.

В границах обширного «глауконитового поля» наблюдаются широкие вариации состава элементарных ячеек, выражающиеся в целом ряде характеристик: 1. При данной степени железистости наблюдается большой разброс значений тетраэдрического и октаэдрического зарядов и, напротив, при определенных октаэдрических и тетраэдрических зарядах возможны широкие изменения степени железистости. 2. Значения суммарного заряда ограничены довольно узким спектром, укладывающимся, в основном, в пределах 0,75—0,92. Близкие значения суммарного заряда, при широких вариациях октаэдрического и тетраэдрического зарядов, объясняются тем, что при увеличении первого уменьшается величина второго, и наоборот. 3. При общем высоком содержании двухвалентных катионов состав их (т. е. соотношение двухвалентного железа и магния) отличается большой пестротой. 4. Наконец, нельзя не отметить, что все глаукониты по характеру распределения зарядов в октаэдрических и тетраэдрических сетках структуры можно разделить (пока условно) на две подгруппы.

Первая подгруппа, для которой октаэдрический заряд больше тетраэдрического, может быть отнесена к собственно глауконитам.

Вторая группа, для которой тетраэдрический заряд больше или равен октаэдрическому, близка, по данной характеристике, к железистым иллитами и алюминиевым гидрослюдам, не измененным процессом глубинного эпигенеза. Глаукониты этой подгруппы можно условно назвать иллитовыми глауконитами. Примерная граница, разделяющая эти подгруппы, показана на графиках (см. фиг. 1, 2).

Все перечисленные характеристики не удается пока связать ни с литологическим составом пород, вмещающих глаукониты, ни с особенностями их генезиса. Объясняется это, вероятно, отсутствием работ по изучению глауконитов под таким углом зрения. Без постановки специальных

исследований глауконитов из пород различных возрастов и регионов сложная проблема их классификации и установление механизма формирования вряд ли может быть решена.

Все глаукониты относятся к модификации 1M или 1Md.

Некоторые вопросы номенклатуры

В наименованиях, используемых для обозначения групп, подгрупп и отдельных разновидностей семейства диоктаэдрических слюдястых минералов, применяются, как уже упоминалось, термины широкого пользования, часто не являющиеся однозначными. В работах советских ученых обычно применяется термин гидрослюда, зарубежные исследователи пользуются термином иллит. Для группы слюдястых минералов, промежуточных между алюминиевыми слюдами и глауконитами, используются самые разнообразные термины, которые мы перечисляли выше (табл. 3).

При попытке упорядочить номенклатуру данного семейства минералов необходимо учесть широкое распространение среди них смешанно-слоистых образований, содержащих наряду со слюдястыми межслоевыми промежутками до 20% промежутков монтмориллонитового или вермикулитового типов. Разбухающие межслоевые промежутки приводят к нарушению закономерного пространственного наложения слоев, и такого рода образования имеют минимальный период повторяемости, равный толщине отдельных слюдястых слоев, т. е. относятся к модификации 1Md. Из этого не следует, конечно, что всякий 1Md слюдястый минерал должен быть смешанно-слоистым образованием, но все смешанно-слоистые образования, как правило, относятся к политу 1Md.

Важно подчеркнуть, что смешанно-слоистые образования с содержанием межслоевых промежутков до 20% очень широко распространены среди всех трех групп слюдястых минералов, т. е. алюминиевых, железистых иллитов и глауконитов и могут формироваться разным генетическим путем. В одних случаях это может быть синтез — случай, наиболее широко распространенный для глауконитов, но также возможный и для алюминиевых разновидностей. В других случаях это могут быть широко известные процессы трансформации (аградации) при преобразовании монтмориллонита в гидрослюда при начальном эпигенезе (диагенезе?) и, наконец, не исключено, что появление до 20% подвижных межслоевых промежутков может происходить также в результате трансформации (деградации) обломочных слюд в процессе их выветривания, транспортировки и т. д.

Существенным является то, что эти образования отличаются очень высокой стабильностью в термодинамических условиях, свойственных верхней зоне осадочных пород, что определяет их широкое распространение и различные способы возникновения. Все перечисленные обстоятельства делают целесообразным выделение данных образований в самостоятельное «подразделение», свойственное всем кристаллохимическим группам слюдястых минералов. Удобнее всего называть их гидрослюдами, сохранив данный термин только для структур, содержащих в межслоевых промежутках молекулы воды.

Авторы считают, что на основании всего имеющегося материала по слюдястым минералам осадочных пород, рационально сейчас предложить для них следующую номенклатуру (см. табл. 2).

Среди 10 А минералов, не содержащих разбухающих слоев, можно выделить следующие группы: мусковита, иллита, железистого иллита, глауконита. Каждая из групп характеризуется определенными полями химического состава, значениями и характером распределения зарядов в октаэдрических и тетраэдрических слоях. В случае присутствия в

структурах разбухающих промежуток (до 20%) выделяются соответствующие гидратированные разновидности: для мусковита — гидромусковит, для иллита — Al-гидрослюда, для железистых иллитов — Fe^{3+} — или железистые гидрослюды, для глауконитов — глауконитовые гидрослюды.

Обсуждение результатов

Попробуем обсудить основные черты кристаллохимического состава и строения некоторых групп слюдястых минералов с точки зрения сравнения их друг с другом и с особенностями геологических обстановок их распространения.

Удобнее всего начать рассмотрение с группы глауконита, генезис которых не вызывает сомнений, хотя механизм формирования еще далеко не ясен. Хорошо известно, что глаукониты связаны только с морскими осадками и встречаются как в карбонатных, так и в терригенных породах в чрезвычайно разнообразных формах, начиная от обычных округлых зерен (пеллет) до псевдоморфоз по биотиту, замещений органических остатков, пигментирующих примазок и т. д. Существенной для понимания особенностей генезиса глауконитов явилась работа Таппера и Феннинга (Tarper, Fanning, 1968), показавших кристаллохимическую идентичность глауконитов разных морфологических форм, в частности, пеллет и псевдоморфоз по биотиту. Из этого следует, что в определенных пределах физико-химических параметров глауконит образуется как стабильная фаза, совершенно не зависящая от того первичного материала, который служил исходным сырьем для ее формирования. Это заключение имеет принципиальное значение, помогающее разобраться в генезисе и многих других глинистых минералов.

Несмотря на многочисленные работы, посвященные генезису глауконитов, механизм их кристаллизации остается до сих пор неустановленным. После того как старые представления о формировании глауконита за счет раскристаллизации коллоидальных гелей оказались несостоятельными и их образование стало рассматриваться с позиции роста кристаллов, возникли новые трудности (Milot, 1964). В частности, особенно трудным был вопрос о вхождении ионов Fe^{3+} в столь большом количестве в структуру минерала.

Анализ этого вопроса является предметом будущих исследований, впрочем, так же, как и генетическая интерпретация широкого разнообразия состава глауконитов. Существование двух кристаллохимических подгрупп глауконитов с разными отношениями октаэдрического и тетраэдрического зарядов (собственно глаукониты с высоким октаэдрическим зарядом и «иллитовые глаукониты» с относительно высоким тетраэдрическим зарядом), вариации в степени железистости, количестве и составе двухвалентных катионов, степени окристаллизованности требуют увязки как с особенностями состава вмещающих пород (известняков, песчаников, глин, фосфоритов), так и с конкретными условиями осадкообразования.

Железистые иллиты или «зеленые слюды», как их часто называют, представляют новую и очень важную группу, образующую как бы «мостик» между глауконитами и иллитами, столь широко развитыми в самых разнообразных осадочных породах. Большинство названных выше авторов, обнаруживших железистые иллиты, объясняли их образование диагенетической трансформацией обычных иллитов или монтмориллонитов (см. табл. 3). Нельзя не отметить, что в большинстве работ состав возможного первичного вещества не анализировался, и генетические выводы, таким образом, имели в большей или меньшей степени гипотетический характер.

Нам представляется, что железистые иллиты могут образоваться как в результате глубокой трансформации первичных слоистых силикатов, так и синтетическим путем. Определяющим фактором их формирования является среда осадконакопления, представляющая в данном случае высокоминерализованные растворы засоляющихся водоемов. Так же, как в случае глауконитов, первичное обломочное глинистое вещество является здесь лишь сырьем, поставляющим необходимый алюмосиликатный материал.

Доказательством синтетического пути формирования железистых иллитов может служить близость их состава к заведомо аутигенным проявлениям в виде ярко-зеленых корочек и пленок на поверхностях напластования пород и в довольно мощных пластах доломитовых глин и мергелей. Следует также подчеркнуть, что первичный состав обломочной мути, давшей необходимые алюмосиликатные компоненты для образования изученных нами железистых иллитов, был совершенно различен в пермских породах Приуралья и девонских отложениях северо-запада Русской платформы. В первом случае это было тонко раздробленное вещество диабаз-спилитовых граувакк, слагающих песчаники, ассоциирующие в приуральском разрезе с глинистыми и хемогенными породами. Во втором случае песчаники представлены чисто кварцевым материалом, а в составе тонкодисперсной первичной мути основная роль принадлежала каолиниту и различным тонко перетертым обломочным слюдам. Интересно отметить, что присутствие реликтов этих обломочных слюд иногда фиксируется на рентгенограммах девонских пород в виде очень небольшой примеси слюды модификации $2M_1$ при абсолютном преобладании модификации $1Md$, свойственной железистым иллитам.

Интересно отметить еще одно обстоятельство. В обоих изученных нами разрезах «спутником» железистых иллитов являлись минералы типа корренсита или магнезиальные хлориты. Установить нюансы отличий обстановок, в которых образовывались в одних случаях иногда близкие к мономинеральным корренситы, а в других — железистые иллиты, нам не удалось. И те и другие ассоциируют с доломит-глинистыми породами, хотя почти чистые корренситы чаще встречаются в цементе загипсованных песчаников, а железистые иллиты более тесно связаны с доломитовыми мергелями. Очень часто эти два минерала встречаются вместе, образуя постоянную ассоциацию во многих глинисто-мергелистых породах терригенно-эвапоритовых комплексах нижней и верхней перми (P_1^{kg} , P_2^{uf} , P_2^{kz}) Приуралья.

Группа алюминиевых слюдистых минералов, наиболее широко распространенная среди осадочных отложений, генетически труднее всего диагностируется, особенно в породах, не переработанных процессами глубинного эпигенеза. Редкость мономинеральных образований усугубляет сложность их расшифровки.

Гидрослюды и иллиты терригенных пород нередко могут представлять гетерогенные смеси, оценивать в которых долю обломочной, трансформированной и новообразованной составляющих крайне затруднительно. Не менее сложно учесть степень «гомогенизации» первичного иллитового вещества под влиянием окружающих условий. Исключение составляют цементы песчаных пород, микроскопическое и электронномикроскопическое изучение которых часто позволяет выявлять новообразованный характер слюдистых минералов.

Несмотря на это, рассмотрение кристаллохимических особенностей отдельных подгрупп алюминиевых слюдистых минералов дает основание к некоторым генетическим заключениям.

Иллиты и Al-гидрослюды пород, не измененных эпигенезом, обнаруживают ряд «родственных» черт с другими группами слюдистых минера-

лов, формирующихся в условиях поверхностной зоны в качестве заведомо новообразованных фаз. Прежде всего поля распространения иллитов и гидрослюдов пород, не измененных эпигенезом, ограничиваются теми значениями тетраэдрического и октаэдрического зарядов, что и поля железистых иллитов и глауконитов (см. фиг. 1, 2). При переходе к иллитам пород зоны глубинного эпигенеза наблюдается отчетливое смещение к большим значениям тетраэдрического заряда и соответственно к меньшим октаэдрического. Далее, как правило, в породах, не измененных эпигенезом, иллиты и Al-гидрослюды, так же как глаукониты и железистые иллиты, имеют политипную модификацию 1Md или 1M. Наконец, общая черта всех слюдистых минералов, связанных с поверхностной зоной,— высокое содержание в октаэдрах двухвалентных катионов (см. фиг. 3).

Указанные черты сходства, несомненно, свидетельствуют о большой значимости явлений новообразования или «гомогенизации» первичного слюдистого вещества с приспособлением его к низкотемпературным условиям, чем это предполагалось ранее. Любопытно отметить, что описанный Н. В. Ренгартен и В. А. Дрицем (1967) аутигенный иллит, хотя и относится к модификации $2M_1$, но по соотношению тетраэдрического и октаэдрического зарядов не выпадает за пределы поля других низкотемпературных слюдистых минералов.

По-видимому, тетраэдрический заряд, т. е. степень замещения кремния на алюминий, в октаэдрах является очень важной константой, функционально связанной с термодинамическими условиями. На графиках (см. фиг. 1) отчетливо видно, как в группе алюминиевых слюд тетраэдрический заряд последовательно возрастает по мере возрастания температур и давлений среды образования. Так, иллиты $2M_1$ зоны глубинного эпигенеза-метакристаллизации занимают промежуточное положение между «низкотемпературными» иллитами и мусковитами метаморфических и гидротермальных образований.

Параллельно происходит очищение октаэдров от двухвалентных катионов, при этом прежде всего уходит магний. Это убедительно проиллюстрировали в своих работах Г. В. Карпова (1965) и В. И. Муравьев и А. Л. Салынь (Muraviev, Salyn, 1969), проследивших не только процесс «очищения» иллитов, но и показавших, что освободившийся магний идет на изменение состава железистых хлоритов, ассоциировавших с иллитами в сторону увеличения их магнезиальности. Содержание трехвалентного железа практически не изменяется в эпигенетически измененных иллитах по сравнению с «низкотемпературными» иллитами.

Таким образом, по мере увеличения температуры и давления происходит постепенное приближение состава иллитов к мусковиту. Особенно отчетливо это видно при переходе к слюдам метаморфизованных пород (см. фиг. 1). Очевидно, что приближение алюминиевых гидрослюдов и иллитов к мусковитовому составу является одним из основных факторов, обуславливающих переход модификаций 1M или (Md) к $2M_1$. Постепенное преобразование такого рода наблюдала Г. В. Карпова (1965), и особенно детально изучили Максвелл и Хауер (Maxwell, Hower, 1968).

ПАРАГЕНЕЗЫ СЛЮД И ГИДРОСЛЮД С ДРУГИМИ ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБСТАНОВКАХ

Полученные результаты показали достаточно четкую связь определенных кристаллохимических групп слюд и гидрослюдов с различными геологическими обстановками. Однако для установления принадлежности слюдистого минерала к той или другой кристаллохимической группе необходимо иметь его в мономинеральном виде. Как известно, мономинеральные образования гидрослюдов достаточно редки (не считая глауконитов).

В наиболее общем случае (присутствие слюдистых минералов в поликомпонентных смесях) к решению вопросов генезиса можно подойти по-другому. Этот путь заключается в выявлении парагенетических связей слюдистых минералов с другими глинистыми минералами на фоне анализа общей геологической обстановки формирования пород, типа обломочного материала, фациальных условий, степени эпигенетической переработки и др. Подобный анализ должен помочь объяснить парагенетические ассоциации рассматриваемых глинистых минералов в целом, уяснить место, которое в этой «цепи» занимают гидрослюда, и таким образом, подойти к генетической интерпретации последних.

В настоящее время еще мало материала, проанализированного под таким углом зрения. Однако на некоторых конкретных примерах мы попытаемся проиллюстрировать возможности интерпретации генезиса ассоциаций глинистых минералов, одним из составляющих компонентов которых являются слюды (фиг. 4).

Ассоциации диоктаэдрическая слюда (гидрослюда), хлорит распространены чрезвычайно широко в самых разнообразных типах осадочных пород. Сам факт обнаружения этих фаз как основных компонентов, составляющих глинистую фракцию породы, не дает возможности однозначно решать вопросы их происхождения. Рассмотрим три примера.

1. *Хемогенно-терригенно-эвапоритовые формации.* Железистый иллит в сочетании с хлоритом и смешанно-слоистыми хлорит-монтмориллонитовыми и хлорит-вермикулитовыми образованиями, часто упорядоченными (группа корренсита), представляет типичную ассоциацию терригенно-эвапоритовых толщ, изученных нами в пермских породах Приуралья и девонских отложениях Прибалтики. Отличительные особенности минералов: высокая магнезиальность хлоритовых компонентов и высокая железистость слюдистых компонентов. Качественные характеристики состава названных компонентов могут быть получены из анализа интенсивностей базальных отражений, значений параметров элементарной ячейки и общего химического анализа глинистой фракции. Определяющим фактором формирования данной ассоциации являлись физикохимические условия среды осадконакопления. Первичный состав обломочного материала, как было отмечено выше, имел второстепенное значение, играя роль «поставщика» алюмосиликатного вещества.

Идентичная по составу ассоциация глинистых минералов описана Лука (Lucas, 1962) в триасовых отложениях Франции, Липпманом и Саваскиным (Lippmann, Savackin, 1969) — в цехштейне ФРГ. В обоих названных работах предполагается, что формирование группы магнезиальных хлоритовых минералов осуществлялось в бассейнах в результате видоизменения первичного обломочного иллита. Лука, правда, отмечает преобразование иллита (по характеру дифракционной картины) от деградированного обломочного с широким «открытым» 10 А пиком, приуроченного к песчаникам и глинам периферийных участков бассейна, до хорошо окристаллизованного «с мусковитовым типом дифрактограммы», ассоциирующего с хорошо окристаллизованным хлоритом типа пеннина в отложениях центральных участков бассейна. Можно думать, что специальные исследования позволили бы авторам установить и высокую железистость иллитов, свойственную этим минералам в эвапоритовых обстановках, а соответственно и аутигенное происхождение особенно в ассоциации с Mg-хлоритами.

Пока мы не располагаем необходимым фактическим материалом, который позволил бы судить, при каких физикохимических условиях, в частности концентрации катионов в растворах, идет образование либо почти мономинеральных магнезиальных силикатов, либо почти мономинеральных железистых иллитов, либо, наконец, совместное формирование

Группа диоктаэдрических слоистых минералов	Геологические обстановки и характерные парагенезы минералов					
	Седиментогенез, диagenез, начальный эпигенез			Глубинный эпигенез – метagenез	Метаморфизм	Гидротермальные образования
	Обломочные	Трансформированные	Новообразованные			
Мусковиты и гидромусковиты	Переотложенные коры выветривания. Каолинит, кварц			---	Фации зеленых сланцев. Хлорит, биотит	Разнообразные минералы. (Дайкиит, пиррофуллит, сульфиды и др.)
Иллиты и алюминиевые гидро- слои	Континент. и морские отложения. Различные глинистые минералы	Преимущественно морские отложения. Монтмориллонит, сме- шанно-слоиные, элорит	Карбонатные породы	Терригенные породы Fe-Mg-элорит. (Афросидерит, репидалит)	---	--- ? ---
Железистые иллиты и гидрослои		--- ? ---	Эвапоритовые породы. Mg-элорит, карренсит			
Глаукоциты и глаукоцитовые гидрослои		--- ? ---	Морские отложения			

Фиг. 4. Приуроченность различных групп слоистых минералов к определенным геологическим обстановкам

этих двух компонентов. Для решения этого вопроса, прежде всего, необходимо подробное количественное изучение глинистого вещества различных типов хемогенных и хемогенно-терригенных пород, сменяющих одна другую в определенных «эвапоритовых ритмах», отражающих отдельные этапы развития засоляющихся водоемов. Казалось бы логичным ожидать преимущественного развития магнезиальных силикатов в сульфатах, т. е. там, где ион магния не оказывался «занятым» для осаждения доломитов, и, наоборот, преимущественного присутствия железистых слюд в доломитовых осадках. Однако как наши данные, так и литературный материал пока не позволяют сделать однозначных выводов.

2. *Терригенные континентальные отложения (часто угленосных формаций), формировавшиеся в результате разрушения кристаллических пород, богатых биотитом.* Если пользоваться результатами только обычного фазового анализа, то в угленосных толщах мы можем встретить ассоциацию 10 и 14 Å минералов, на первый взгляд идентичную вышеописанной — диоктаэдрическая гидрослюда (обычно 1Md) и комплекс смешанно-слоистых или самостоятельных фаз хлорита, вермикулита, разбухающего хлорита и монтмориллонита. В угленосных толщах, помимо того, встречается большая или меньшая примесь каолинита. Данная ассоциация минералов присутствует как в цементе песчаников, так и в глинах. Интересно, что в песчаниках встречаются иногда и 28 Å минералы с упорядоченной структурой типа хлорит-вермикулита, своеобразные аналоги корренсита, описанные авторами под наименованием сангарита (Дриц, Коссовская, 1963).

Несмотря на внешнюю схожесть данной ассоциации с вышеописанной, происхождение глинистых минералов и их кристаллохимические особенности существенно различны. Хлоритовые минералы относятся к магнезиально-железистому ряду и близки к афросидериту; специального кристаллохимического изучения гидрослюд не проводилось. Фактором, определяющим формирование данной ассоциации, является первичный характер обломочного материала, в частности, обилие нестойких триоктаэдрических слюд, дававших в различных обстановках гумидных континентальных бассейнов разнообразные сочетания перечисленных выше минералов. Ассоциации глинистых минералов, связанные с трансформацией триоктаэдрических слюд, пользуются широким развитием в мезозойских континентальных формациях Восточной и Западной Сибири и описаны в меловых угленосных отложениях Вилюйской впадины А. Г. Коссовской и В. А. Дрицем (1963).

3. *Терригенные породы разнообразного состава, измененные процессами глубинного эпигенеза — начального метаморфизма.* Классическая ассоциация слоистых силикатов зоны начального метаморфизма (фашия зеленых сланцев) хлорит + диоктаэдрическая слюда появляется в осадочных породах, измененных процессами эпигенеза задолго до их перехода в собственно метаморфические образования. Эта устойчивая ассоциация 10 и 14 Å минералов возникает в условиях повышенных температур и давлений зоны глубинного эпигенеза в результате преобразования всех глинистых минералов, присутствовавших ранее в породах. Этот процесс известен по литературным данным достаточно подробно и останавливаться на нем здесь нет необходимости. Подчеркнем только, что определяющим фактором появления данной ассоциации являются термодинамические условия. Первичный состав обломочного материала имеет меньшую значимость и определяет количественное соотношение слоистых силикатов. В породах более лейкократового состава растворение под давлением полевых шпатов обуславливает более широкое развитие слюдистых минералов; в породах, богатых фемическими компонентами, более интенсивно формируется хлорит.

В приведенных выше примерах наглядно показано, что ассоциация 10 и 14 А минералов легко возникает в самых различных условиях. Только анализ этих условий и парагенетических связей слюдястых минералов с другими компонентами позволяет понять их происхождение.

Интересно разобрать, сколь различных генезис могут иметь слюды модификации $2M_1$, присутствие которых совсем недавно считалось бесспорным доказательством обломочного происхождения всей ассоциации глинистых минералов в целом.

А. Вероятно, можно считать несомненно обломочной слюду $2M_1$, присутствующую в виде примеси в каолинистых глинах, связанных с мономинерально-кварцевыми песчаными породами. Здесь она является реликтом наиболее устойчивых мусковитовых слюд, сохраняющихся при переотложении продуктов каолинистых кор выветривания.

Б. В глубоко эпигенетически измененных породах, как мы уже говорили, слюда $2M_1$ является продуктом длительной трансформации от монтмориллонита (или смешанно-слоистых слюдисто-монтмориллонитовых образований) к слюде 1М и далее к $2M_1$. Ту же переработку испытывает каолинит, хотя история его кристаллохимического преобразования пока еще никем не изучена.

В. Наконец, в известняках, после находки Н. В. Ренгартен и В. А. Дрицем (1967) слюд $2M_1$, можно ожидать их присутствия в качестве низкотемпературных новообразованных минералов.

Заключение

Рассмотренные выше материалы показывают, что для получения наиболее полной информации о генезисе гидрослюд необходимо базироваться как на детальном кристаллохимическом изучении самого слюдястого минерала, так и на нахождении его парагенетических связей с сопутствующими компонентами с учетом конкретных геологических обстановок.

ЛИТЕРАТУРА

- Баранова Н. М. 1961. О глауконите в отложениях сармата южного склона Украинского кристаллического щита.— *Вопр. минер. осад. образ.*, кн. 6. Львов.
- Геренчук Н. К. 1962. Гидрослюда медных песчаников Приднестровья.— *Минерал. сб.* Львов. геол. об-ва, 18, в. 2.
- Горбунова Л. И. 1961. Глауконит из нижнепермских отложений Северо-Восточного Кавказа.— *Сб.: Вопр. минер. осад. образ.*, кн. 6. Львов.
- Гуржий Д. В. 1964. К минералогии глин молассовых отложений Предкарпатья.— *Минер. сб.* Львов. геол. об-ва, 18, в. 4.
- Дриц В. А., Коссовская А. Г. 1963. Сангарит — новый минерал с упорядоченной смешанно-слоистой структурой. Докл. АН СССР, 151, № 4.
- Дриц В. А., Муравьев В. И., Шутов В. Д. 1966. Новые аспекты оптического изучения слоистых минералов.— *Вопр. минер. осад. образ.*, кн. 7. Львов.
- Карпова Г. В. 1965. О некоторых случаях аутигенной гидрослюдизации в терригенных отложениях.— Докл. АН СССР, 164, № 2.
- Карпова Г. В. 1966. О парагонитовых гидрослюдах в терригенных породах Большого Донбасса.— Докл. АН СССР, 171, № 2.
- Карпова Г. В. 1967. О мусковитовых гидрослюдах в угленосных полифациальных отложениях.— *Литол. и полезн. ископ.*, № 6.
- Карпова Г. В. 1968. Об особенностях состава гидрослюд осадочного генезиса.— *Минерал. сб.* Львов. геол. об-ва, 22, в. 3.
- Коссовская А. Г. 1966. Типизация и генетическое значение смешанно-слоистых минералов глин.— В кн.: *Физические методы изучения минералов осадочных пород*. М., изд-во «Наука».
- Коссовская А. Г., Дриц В. А. 1970. О гидрослюдах осадочных пород.— В сб.: *Глины, их минералогия, свойства и практическое значение*. М., изд-во «Наука».
- Коссовская А. Г., Дриц В. А., Александрова В. А. 1963. К истории триоктаэдрических слюд.— *Литол. и полезные ископ.*, № 2.

- Коссовская А. Г., Шутов В. Д. 1963. Фации регионального эпигенеза и метасгенеза.— Изв. АН СССР, серия геол., № 7.
- Кропачева К., Власов В. В., Давидович С. И. 1968. О некоторых минералогических разновидностях глауконита.— Литол. и полезные ископ., № 5.
- Лангер-Кузьянрова А., Лазаренко Е. К., Феношина У. И. 1963. К минералогии ордовикского глауконита.— Минерал. сб. Львов. геол. об-ва, 17, в. 2.
- Мельников В. С., Фишкин М. В. 1967. Характеристика некоторых гидрослюд Берегового Холмогорья (Закарпатье).— Минерал. сб. Львов. геол. об-ва, 21, в. 3.
- Насидзе Г. И. 1966. К минералогии глауконитов Грузии.— Сообщ. АН Груз. ССР, 44, № 2.
- Ренгартен Н. В., Дриц В. А. 1967. Аутигенная гидрослюда модификации $2M_1$ в закарстованных известняках Одессы.— Докл. АН СССР, 177, № 5.
- Сидоренко Е. Ф. 1964. О гидрослуде из коры выветривания кристаллических пород окрестностей Котюжан в Приднестровье.— Минерал. сб. Львов. геол. об-ва, 18, в. 4.
- Судовникова Е. Н. 1963. Слюда из андалузит-корундовых пород.— Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 92, в. 2.
- Федорчук В. П. 1959. О генезисе глинистых минералов в ртутно-сурьмяных месторождениях Южной Ферганы.— Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 88, в. 6.
- Феношина У. И. 1961. Глаукониты из нижнетюртонских отложений курорта Любень Великий.— В сб.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 6, Львов.
- Bailey S. W. 1966. The status of clay mineral structures Clays and Clay minerals Proceed 14th Conf. Pergamon Press. New York, 1—25.
- Bailey S. W., Hurley P. M., Fairbairn H. W. and Pinson W. H. 1962. K-Ar dating of sedimentary illite polytypes.— Geol. Soc. Amer. Bull., 73, 1167—1170.
- Bentor K., Kaster M. 1965. Notes on the mineralogy and origin of glauconite Journ. Sediment. Petrol., 35, N 1, 155—166.
- Brown G. W. 1953. The dioktahedral analogue of vermiculite.— Clay Miner. Bull., 2, N 10.
- Brown G. W., Jackson M. L. 1958. Clay mineral distribution in the Hiawatha sandy soils of northern Wisconsin.— Clays and clay minerals, Publ. 556.
- Camez I. 1962. Etudes sur l'évolution des minéraux argileux dans les sols des régions tempérées.— Mem. Serv. Carte Geol. d'Alsace et de Lorraine, N 20.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. 1962. Rock-Forming minerals, v. III. Sheet silicates Longmans. London.
- Douillet Ph., Odin G. S. 1968. Etude Chimique et mineralogique de grains de glauconite Provenant des formations cretacees et tertiaire du Bassin de Paris.— Bull. groupe franc. argiles, 20, N 1, 13—24.
- Gabis V. 1963. Etude mineralogique et geochemique de la série sedimentaire oligocene du Velay.— Bull. Soc. franc. Miner. Crist., LXXXVI, 315—354.
- Gaudette H. E., Eades J. L., Grim R. E. 1966. The nature of illite.— Clays and clay minerals. Proceed 13th Conf. Pergamon Press. New York, 33—49.
- Hower J., Mowatt T. C. 1966. The mineralogy of illites and mixed-layer illite-montmorillonite.— Amer. Miner., 51, N 5—6, 825—855.
- Hutton O. C., Seelye E. T. 1941. Composition and properties of some New Zealand glauconite.— Amer. Min., 26, N 10.
- Jung J. 1954. Les illite du bassin oligocene de Saline (Cantal).— Bull. Soc. franc. Miner. Crist., 77, 1231.
- Keller W. D. 1958. Glauconitic mica in the Morrison formation in Colorado. Clays and clay miner., 5, 120.
- Kossovskaya A. G., Drits V. A. and Alexandrova V. A. 1963. On trioktahedral micas in sedimentary rocks.— Internat. Clay conference. Proceed. conf. at Stockholm, Sweden, v. 2. Pergamon Press, 147—171.
- Zippmann E., Savaschkin M. 1969. Mineralogische Untersuchungen an Lösungsrückständen eines Württembergischen Kenpergipsvorkommens.— Tschermaks Miner und Petrogr. Mitt., 13, 165—190.
- Lucas J. 1962. La transformation des minéraux argileux dans la Sedimentation. Etudes sur les argiles du Trias.— Mem. Ser. Carte Geol. d'Alsace et Lorraine, N 20.
- Maxwell D. T., Hower J. 1967. High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in precambrian Belt series.— Amer. min., 52, 843—856.
- Millot G. 1964. Geologie des Argiles. Paris.
- Muravjov W. I., Salyn A. L. 1969. Epigenetische Umwandlungen der Schichtsilikate in Einem Perm-Triasprofil in Mangyschlag (Kasachstan).— Proceed Internat. Clay Conference, Israel Universities, Press Jerusalem, 325—335.
- Parry W. T., Reeves C. C. 1966. Lecustrin glauconitic mica from pluvial Lane Mound Lynn and Terry Counties, Texas.— Amer. Min., 51, 1—2.
- Porrenga D. H. 1968. Nou-Morine glauconitic illite in the lower oligocene of Aardebrug, Belgium.— Clay minerals, 7, 421—429.
- Reesmann A. L., Keller W. D. 1967. Chemical composition of illite.— Journ. Sediment. Petrol., 37, N 2, 592—596.
- Rich C. 1958. Muscovite weathering in a soil developed in the Virginia piedmont.— Clays and clay minerales», Publ. 566.

- Tamura T.* 1956. Weathering of mixed-layer clays in soils.—Clays and clay minerals, Publ. 456.
- Tapper M., Fanning D. S.* 1968. Glauconite pellets; similar X-ray patterns from individual pellets of lobate and Vermiform morphology.—Clays and clay minerals, **16**, N 4, 275—284.
- Triplehorn D. M.* 1963. Occurrence of pure well crystallised 1 M illite in Cm-Or sandstones from Rhondre el Bagnet Field Algeria.—Journ. Sedim. Petrol., **37**, N 3.
- Velde B.* 1965. Experimental determination of muscovite polymorph stabilities.—Amer. Miner., **50**, 436—449.
- Velde B.* 1966. Mixed-layer mineral associations in muscovite-celadonite and muscovite-chlorite joins.—Clays and clay minerals. Proceed 13th Conf., Peegamon Press, New York, 29—33.
- Velde B., Hower J.* 1963. Petrological significance of illite polymorphism in Paleozoic sedimentary rocks.—Amer. Miner., **48**, 1239—1254.
- Walker C. F.* 1950. Trioctahedral minerals in the soil-clays of North-East Scotland.—Amer. Miner., **29**, N 208.
- Weaver C.* 1956. Mixed-layer clays in Sedimentary rocks.—Amer. Miner., **41**, p. 202—221.
- Yoder H. S., Eugster H. P.* 1955. Synthetic and natural muscovites.—Geochim. Cosmochim., **7**, 225—280.
- Yamamoto T.* 1967. Mineralogical studies of sericites associated with Roseki ores in the western part of Japan.—Miner. Journ., **5**, N 2, 77—97.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЛЮД

В. А. ДРИЦ

Характерная особенность биотитов — очень высокая изменчивость химического состава. Чаще всего в их структурах встречаются изовалентные замещения типа $Mg^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$, что обуславливает существование ряда от магнезиального флогопита до железистого лепидомелана и аннита. Кроме того, в биотитах возможны замещения двухвалентного катиона (R^{2+}) на трехвалентный (R^{3+}). Если такое замещение происходит в соотношении 1 : 1, то в октаэдрической сетке возникает избыточный положительный заряд, который может компенсироваться либо за счет увеличения содержания $Al_{тетр.}$, либо за счет превращения групп $(OH)^{-1}$ в атомы кислорода O^{-2} . Наконец, в биотитах существуют замещения $3R^{2+}$ на $2R^{3+}$ с сохранением заряда октаэдрической сетки.

Естественно, что столь широкие пределы изменения химического состава биотитов приводят к изменчивости их свойств вообще и, в частности, структуры и физических характеристик. Поскольку детальный структурный анализ каждого образца — весьма трудоемкая операция, то большое значение представляет исследование возможности определения структуры минерала по данным химического состава и параметрам элементарной ячейки. Решение этой задачи непосредственно связано с выявлением тех общих закономерностей, которым подчиняется строение слоистых силикатов.

Н. В. Белов (1949) впервые подчеркнул определяющую роль октаэдров в формировании структур слоистых силикатов, а также указал на возможность разворота тетраэдров при сочленении сеток в слои. Величина разворота тетраэдров в зависимости от относительных размеров полиэдров была выражена простыми формулами Б. Б. Звягиным (1957).

В результате сопоставления ряда опубликованных структурных данных Радослович (Radoslovich, 1962, 1963а, б; Radoslovich, Norrish, 1962) пришел к следующим выводам:

1) помимо октаэдров на размеры ячейки и угол разворота тетраэдров влияют и межслоевые катионы; размеры тетраэдрической сетки при этом несущественны.

2) наиболее устойчивой характеристикой структур являются расстояния катион — анион, а расстояния анион — анион и углы связей анион — катион могут быть переменными.

3) в триоктаэдрических слюдах слои должны быть сближены до высоты межслоевого промежутка $\eta \approx 2,5\text{—}2,9 \text{ \AA}$ при расстоянии $K\text{—}O = 2,85 \text{ \AA}$, а октаэдры вытягиваются вдоль C^* при замещении меньшего катиона на больший сильнее, чем в a , b -плоскости.

М. Францини и Л. Чиаффино (Fransini, Schiaffino, 1963) провели одномерные синтезы Фурье нескольких образцов биотитов переменного состава и показали, что базальные поверхности кислородов смежных

слоев не находятся в соприкосновении, так как для анализированных ими биотитов η оказалось равно 3,37 Å.

Г. Донней с соавторами (Doppau et al., 1964 a, b) сформулировали принципы построения геометрической модели структуры триоктаэдрических слюд. Для ее определения требуется знание состава, параметров элементарной ячейки и постоянный тетраэдрический катион — кислород ($d_{\text{тетр.}}$) и октаэдрический катион — кислород (d_o). В модели этих авторов октаэдрические сетки при замещении в них меньшего катиона на больший увеличиваются в a , b -плоскости значительно сильнее, чем по толщине. Эти авторы показали также, что $K-O$ — величина переменная и размеры тетраэдрической сетки должны влиять на величину b .

Бейли (Bailey, 1966) рассмотрел характер искажений октаэдрических и тетраэдрических сеток в структурах слоистых силикатов и проанализировал основные факторы, контролирующие стабильность различных полиморфов. Бейли (Bailey, 1966) и Францини (Franzini, 1969) показали возможность двух противоположных направлений вращения тетраэдров при переходе от гексагональной к дитригональной симметрии тетраэдрических сеток. Францини (Franzini, 1969) подчеркнул, что слюды модификации $2M_2$ представляют собой упорядоченно чередующиеся слои, упаковка анионов в которых близка то к кубической, то к гексагональной. Он пришел также к выводу, что основная роль в формировании реальных структур слюд принадлежит, в первую очередь, межслоевому катиону, затем тетраэдрической сетке и в последнюю очередь зависит от размеров октаэдрической сетки.

Все эти работы содействовали более глубокому пониманию фактов, контролирующих строение слоистых силикатов. Вместе с тем, приведенные выше общие представления отдельных авторов не всегда согласуются между собой и в ряде случаев противоречат экспериментальным данным. В частности, при изучении структуры высокожелезистого биотита (см. статью В. А. Дрица, В. Е. Тепикина и В. А. Александровой в настоящем сборнике) также были обнаружены подобные факты. Было найдено, что для этого минерала $\alpha = 1^\circ$, $K-O = 3,14 \text{ Å}$, $b_{\text{тетр.}} = 9,311 \text{ Å}$, тогда как соответствующие величины, рассчитанные по методу Г. Донней (G. Doppau et al., 1964 b) равны $\alpha = 9^\circ 6'$, $R_{K-O} = 2,98 \text{ Å}$, $b_{\text{тетр.}} = 9,430 \text{ Å}$. Координаты атомов очень сильно отличались от расчетных. Выяснилось, что в данном минерале роль катиона калия в создании октаэдрического окружения весьма ограничена.

Эти и другие фактические данные можно объяснить, если допустить справедливость следующих положений и соотношений.

А. Размеры тетраэдрической сетки влияют на параметры b слюд. Г. Донней с соавторами (Doppau et al., 1964b) утверждали, что величина параметра b зависит от размеров тетраэдрических сеток. Однако их анализ был ограничен чисто геометрическими построениями, не сопровождался физическим обоснованием, а также рассмотрением конкретных примеров. Напротив, Радослович (Radoslovich, 1962), используя регрессионный анализ, показал, что вклад в величину b слюд от члена, учитывающего содержание $Al_{\text{тетр.}}$, равен нулю. Поэтому целесообразно еще раз проанализировать вопрос о влиянии размеров тетраэдрической сетки на величину параметра b и на всю структуру в целом.

Рассмотрим сначала соотношения размеров элементарных ячеек и в частности параметра b для таких минералов, как флогопит ($b = 9,210 \text{ Å}$) и Fe-флогопит ($9,28 \text{ Å}$), аннит ($9,347 \text{ Å}$) и Fe-аннит ($9,404 \text{ Å}$). Каждая пара этих минералов имеет одинаковый состав октаэдров и в пределах пары минералы отличаются только составом и размерами тетраэдрических сеток.

Применение регрессионного уравнения Радословича и Норриша (Radoslovich, Norrish, 1962) для определения b минералов приводит к

одинаковым значениям b для каждой упомянутой выше пары минералов, в то время как их экспериментальные значения существенно отличаются. Это указывает на несправедливость этого уравнения. Аналогично, как отмечали Радослович и Норриш (Radoslovich, Norrish, 1962), регрессионное уравнение противоречит экспериментальным значениям b селадонитов, которые имеют низкое значение $Al_{\text{тетр.}}$, а следовательно, относительно небольшие размеры тетраэдрических сеток. Таким образом, регрессионное уравнение Радословича дает удовлетворительное соответствие рассчитанных и экспериментальных значений b лишь для образцов К-слюд, которые имеют состав тетраэдров, незначительно отличающийся от Si_3Al_1 , т. е. для слюды с примерно одинаковыми размерами тетраэдрической сетки. В этих условиях очевидно, что член, ответственный за вклад $Al_{\text{тетр.}}$ в размеры параметра b , оказался равен нулю потому, что он вошел в постоянное слагаемое регрессионного уравнения.

Основным результатом определения структуры высокожелезистого биотита (см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике) является тот факт, что катионы калия в условиях сильного взаимного отталкивания октаэдрических катионов не в состоянии приблизить к себе базальные кислороды до непосредственного контакта, и для структуры этого минерала $R_{K-O} = 3,14 \text{ \AA}$. Таким образом, роль межслоевого катиона в создании октаэдрического окружения, а следовательно, и в развороте тетраэдров, ограничена. В этих условиях наблюдаемые вариации могут быть связаны с размерами тетраэдрических сеток.

Для выяснения влияния тетраэдрической сетки на величину b при заданном составе октаэдрической сетки нужно рассмотреть два случая.

а) $b_0 > b_{\text{тетр.}}$. При сочленении сеток в слой неизбежно происходит сжатие октаэдрической сетки, причем в отсутствие межслоевых катионов гексагональный мотив тетраэдрической сетки измениться не может. Межслоевые катионы, равномерно окруженные 12 кислородами, казалось бы, не могут изменить симметрии тетраэдрических сеток. Однако подобная координация катионов калия не является устойчивой и любое случайное смещение какого-либо аниона нарушит равновесие сил взаимодействия катион — анион и приведет к развороту тетраэдров, образованию дитригонального мотива и соответственно дополнительному уменьшению параметра b слоев. (Отметим, что обсуждается случай, когда b_0 не слишком отличается от $b_{\text{тетр.}}$.) В этом конечном состоянии октаэдрическая сетка, первоначально имевшая период b_0 , оказывается сжатой частично за счет тетраэдрической сетки, частично под действием К.

Рассмотрим две гипотетические слюды с одинаковым составом, а следовательно, и размером b_0 октаэдров, но отличающихся размерами тетраэдрических сеток $b_{\text{тетр.}}$. При большем значении $b_{\text{тетр.}}$ катионы К должны затратить некоторую дополнительную работу по сокращению слоев, которую при меньшем $b_{\text{тетр.}}$ берет на себя гексагональная тетраэдрическая сетка. Другими словами, сжатие в слюде с меньшими размерами тетраэдрических сеток (при отсутствии межслоевых катионов) более сильное, чем в слюде с большим значением $b_{\text{тетр.}}$ этих сеток. Поэтому катионы К в этой последней слюде, только для того чтобы достигнуть размеров слоев у слюды с меньшим значением $b_{\text{тетр.}}$, должны затратить некоторую работу, которую в первой слюде (с меньшим $b_{\text{тетр.}}$) совершила тетраэдрическая сетка. Естественно, поэтому, что конечный эффект сжатия октаэдрической сетки в слюде с большим значением $b_{\text{тетр.}}$ будет меньше, а результирующее b слоев — больше. Справедливость этих соображений подтверждается данными табл. 1.

б) $b_0 < b_{\text{тетр.}}$. Если межслоевые катионы отсутствуют, то при сочленении сеток в слой тетраэдры будут разворачиваться до тех пор, пока их размеры не достигнут b_0 . При постоянном значении b слоев, чем больше $b_{\text{тетр.}}$, тем больше угол разворота тетраэдров α и меньше расстояние от центра дитри-

Таблица 1

Сравнительная характеристика некоторых структурных параметров (А)
ряда триоктаэдрических слюд

Минерал	b_z	$b_{\text{тетр.}}$	α	η	$R_{\text{К-О}}$	V_η
Флогопит (Звягин, Мищенко, 1962) $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al}_1)\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	9,16	9,20	$5^\circ 30'$	3,64	3,11	173
Fe-флогопит (Steinfink, 1962) $\text{K}(\text{Si}_3\text{Fe}_1^{2+})\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	9,29	9,462	11°	3,49	2,94	172,8
Fe-аннит (Donney et. al., 1964) $\text{K}(\text{Si}_3\text{Fe}_3^{2+})\text{Fe}_3^+\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	9,404	9,462	$6^\circ 24'$	3,39	3,05	172,6
Железистый биотит (см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике) $\text{K}_{0,88}(\text{Si}_{2,71}\text{Al}_{1,29})(\text{Fe}_{2,31}^{2+}\text{Mg}_{0,26}\text{Al}_{0,18}\text{Ti}_{0,10})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	9,311	9,311	1°	3,36	3,14	167,6
Флогопит (см. статью Дрица и др. в настоя- щем сборнике) $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al}_1)\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	9,210	9,347	$10^\circ 12'$	3,527	2,97	173
Аннит (см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике) $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al}_1)\text{Fe}_3^+\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	9,347	9,347	0°	3,427	3,18	173

гона до ближайших к нему атомов О, см: формулу (10); соответственно при постоянной высоте межслоевых промежутков будет меньше и расстояние К—О, если поместить катионы калия в межслоевые области слюд.

Возможны два предельных случая: 1) в слюде с большим $b_{\text{тетр.}}$ расстояние К—О достигает предельного значения 2,85Å. Тогда в слюде с меньшим $b_{\text{тетр.}}$ (но с таким же b_0) для достижения расстояния К—О = 2,85Å тетраэдры должны дополнительно развернуться, что приведет к уменьшению b слоев; 2) расстояние К—О ~ 2,85Å реализуется в слюде с меньшим $b_{\text{тетр.}}$. Тогда в слюде с большим $b_{\text{тетр.}}$ для достижения такого же расстояния с кислородами К должен растянуть тетраэдрические сетки, а следовательно, увеличить параметр b . Следовательно, и при $b_0 < b_{\text{тетр.}}$ слюде с большим $b_{\text{тетр.}}$ соответствуют большие значения параметра b слоев.

Францини (Franzini, 1969) отметил, что тетраэдрическая сетка не вполне свободна уменьшать свои размеры за счет разворота тетраэдров относительно нормали к их основаниям, поскольку с увеличением угла разворота α увеличивается отталкивание сближающихся анионов $\text{O}_{\text{баз.}}$. Это обстоятельство также будет приводить к большим значениям b_z для больших $b_{\text{тетр.}}$ при $b_0 = \text{const.}$

Таким образом, простые физические соображения и результаты изучения структур слюд разного состава (табл. 1) свидетельствуют о том, что размеры тетраэдров влияют на их параметры.

В связи с этим, на основании того же материала, который использовали Радослович и Норриш (Radoslovich, 1962; Radoslovich, Norrish, 1962), но с учетом дополнительных данных (Григорьева, Архипенко, 1964; Franzini, Schiaffino, 1963; Wise, Eugster, 1964), было выведено новое уравнение, связывающее параметр b с составом К-слюд.

$$b = 8,845 + 0,099 \text{K} + 0,062 \text{Mg} + 0,107 \text{Fe}^{2+} + 0,077 \text{Fe}^{3+} + 0,166 \text{Ti} + 0,08 \text{Al} + 0,036 \text{Li}. \quad (1)$$

По сравнению с уравнением Радословича данное уравнение имеет следующие отличительные особенности.

1) уравнение (1) содержит член, учитывающий замещение кремния алюминием. В тех случаях, когда в тетраэдрах содержится Fe^{3+} , его вклад в b можно оценить, если воспользоваться следующей формулой перехода от содержания $\text{Fe}_{\text{тетр.}}^{3+}$ к некоторому эквивалентному содержанию $\text{Al}_{\text{тетр.}}$. $\text{Al}_{\text{тетр.}}^{\text{эф.}} = 1,6 \text{ Fe}_{\text{тетр.}}^{3+}$. Эта формула основана на предположении об аддитивном законе изменения межатомных расстояний d_i и с учетом того, что для тетраэдров состава Si_3Fe_1 $d_T = 1,680 \text{ \AA}$ (Donnay et al., 1964), $\text{Si}-\text{O} = 1,62 \text{ \AA}$, $\text{Al}-\text{O} = 1,77 \text{ \AA}$.

2. Значения коэффициентов при Fe^{2+} и Fe^{3+} , равные 0,107 и 0,077, меньше коэффициентов в уравнении Радословича (0,117 и 0,098). Отчасти это связано с тем, что при выводе регрессионного уравнения Радослович использовал данные о размерах ячеек прокаленных образцов биотитов с учетом перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} в результате окисления. Такая операция была бы оправданной, если бы происходящая при прокаливании структурная перестройка биотитов ограничивалась только сокращением $\text{Fe}-\text{O}$ расстояний в соответствии с меньшим радиусом катионов Fe^{3+} . В этом случае, как это следует из уравнения (1), относительное уменьшение параметра b прокаленного биотита было бы пропорционально содержанию Fe^{2+} в исходном образце. Однако подобная схема не отвечает действительности, так как при прокаливании биотитов наряду с переходом Fe^{2+} в Fe^{3+} происходит превращение $(\text{OH})^{-1}$ групп в O^{-2} . При статистическом распределении октаэдрических катионов Fe^{2+} в исходном биотите невозможна локальная компенсация заряда в прокаленной структуре, что должно приводить к искажению зависимости параметра b от содержания Fe^{3+} . По этой причине при выводе уравнения (1) анализировались только природные образцы слюд.

3. В уравнении (1) появился член, учитывающий присутствие Li.

Уравнение (1), очевидно, следует применять только для К-слюд при незначительной упорядоченности распределения октаэдрических катионов, так как его вывод основывался на анализе именно таких образцов.

Из данных табл. 2 видно, что экспериментальные значения $b_{\text{в}}$ в целом находятся в лучшем соответствии с параметрами, рассчитанными с помощью уравнения (1), чем по уравнению Радословича. В особенности это относится к слюдам с относительно большими (Fe-аннит, Fe-флогопит) и относительно малыми (селадонит, глауконит) размерами тетраэдрических сеток.

Б. Положение тетраэдрического катиона зависит не только от степени замещения кремния на алюминий в тетраэдрах (Brown, Bailey, 1963), но и от положения и распределения компенсирующего положительного заряда. Г. Донней с соавторами (Donnay et al., 1964) исходили из представлений, что тетраэдры в структурах триоктаэдрических слюд являются правильными и тетраэдрический катион находится в их геометрическом центре. Браун и Бейли (Brown, Bailey, 1963), анализируя результаты структурных определений ряда слоистых силикатов, пришли к выводу, что положение усредненного катиона в тетраэдрах зависит от количества $\text{Al}_{\text{тетр.}}$. В частности, при небольшой степени замещения кремния на алюминий тетраэдрические катионы из геометрического центра смещены к их основанию, а при значительном содержании $\text{Al}_{\text{тетр.}}$ — к вершинам тетраэдров. Однако, как отметили эти авторы, указанная закономерность не всегда наблюдается. Не наблюдается она и в случае высокожелезистого биотита, в котором расстояние $\text{Si}-\text{O}_{\text{в}}$ в среднем на 0,06 Å превышает расстояние $\text{Si}-\text{O}_{\text{б}}$, несмотря на значительное содержание $\text{Al}_{\text{тетр.}}$ ($\text{Si}_{0,68}\text{Al}_{0,32}$) (см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике). Смещение катионов к основаниям тетраэдров при значительном содержании $\text{Al}_{\text{тетр.}}$ подтверждается также данными одномерных синтезов Фурье для биотитов (Franzini, Schiaffino, 1963). Однако противоречивость отмеченных выше структурных данных ока-

Таблица 2

Сравнение экспериментальных значений параметра b_3 различных К-слюд со значениями b , рассчитанными с помощью уравнения (1), b_1 и уравнения Радословича b_R . Значение $b_{\text{тетр.}}$ биотитов, полученные с помощью формулы (7)

№ обр. ¹	Минерал	b_3	b_1	b_R	$b_{\text{тетр.}}$
1	Биотит (R) ²	9,265	9,262	9,261	9,324
3	»	9,268	9,249	9,249	9,326
4	»	9,251	9,232	9,220	9,340
5	»	9,261	9,261	9,257	9,322
6	»	9,251	9,253	9,266	9,347
9	»	9,254	9,259	9,249	9,307
11	»	9,267	9,275	9,274	9,321
12	»	9,328	9,301	9,298	9,305
14	»	9,246	9,258	9,253	9,317
16	»	9,253	9,268	9,258	9,316
18	»	9,328	9,296	9,284	9,321
19	»	9,266	9,257	9,258	9,325
20	»	9,300	9,311	9,330	9,346
22	»	9,260	9,257	9,262	9,335
23	»	9,271	9,242	9,234	9,335
24	»	9,265	9,265	9,271	9,347
25	Флогопит (R)	9,241	9,265	9,185	9,347
26	»	9,220	9,200	9,195	9,347
27	»	9,204	9,210	9,210	9,347
28	Фторфлогопит (R)	9,195	9,210	9,210	9,347
29	»	9,188	9,208	9,208	9,347
30	Мусковит (R)	8,945	9,020	9,034	—
31	Fe-мусковит (R)	9,06	9,058	9,077	—
33	Лепидолит (R)	9,006	9,011	9,008	—
34	Лепидолит (R)	8,97	9,049	9,024	—
36	Селадонит (R)	9,05	9,082	9,188	—
37	»	9,06	9,030	9,106	—
38	»	9,08	9,086	9,192	—
39	Цинвальдит (R)	9,12	9,104	9,094	—
40	»	9,06	9,067	9,063	—
41	Li-биотит (R)	9,21	9,170	9,155	—
42	»	9,09	9,102	9,088	—
44	Лепидомелан	9,29	9,302	9,288	—
1	Биотит (Г. А.) ³	9,204	9,202	9,193	9,339
2	»	9,216	9,234	9,229	9,311
3	»	9,234	9,246	9,242	9,318
4	»	9,250	9,253	9,265	9,318
5	»	9,306	9,311	9,319	9,315
1	Биотит (Ф. Ч.) ⁴	9,26	9,263	9,257	9,315
2	»	9,26	9,250	9,237	9,311
3	»	9,26	9,240	9,229	9,311
14	Селадонит (В. Е.) ⁵	9,072	9,076	9,184	—
—	»	9,054	9,059	9,147	—
—	Аннит (W) ⁶	9,347	9,345	9,372	9,347
—	Fe-флогопит (Ш) ⁷	9,28	9,266	9,210	—
—	Fe-аннит (D) ⁸	9,404	9,405	9,372	—
—	Железистый биотит (Д.) ⁹	9,311	9,315	9,312	9,311

¹ Сохранены номера образцов, использованные изучавшими их авторами. Прокаленные биотиты Радословича не учитывались при выводе уравнения (1).

Использованы сокращения:

² R — Radoslovich, Norrish (1962)

³ Г. А. — Т. Н. Григорьева, Д. К. Архипенко (1964)

⁴ Ф. Ч. — Franzini, Schiaffino (1963)

⁵ В. Е. — Wise, Eugster (1964)

⁶ W. — Wones (1963)

⁷ Ш. — Steinfink (1962)

⁸ D — Donnay et al. (1964)

⁹ Д — Дриц и др. (см. статью в настоящем сборнике).

зывается мнимой, если учесть, что положение тетраэдрического катиона зависит не только от степени замещения Si на Al, но и от положения и распределения компенсирующего положительного заряда. По этой причине при одном и том же составе тетраэдров $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}$ ($x > 0$) положение тетраэдрического катиона может быть разным в случае слюд и хлоритов. Если в хлоритах весь отрицательный заряд тетраэдров может компенсироваться зарядом одноэтажных слоев, то в слюдах заряд, нейтрализуемый катионами калия, имеет предел, равный единице, а избыточный заряд x должен компенсироваться за счет заряда октаэдров. В этих условиях у хлоритов базальные кислороды Al-тетраэдров стремятся приблизиться к бруситовому слою, а тетраэдрические катионы отталкиваются катионами одноэтажных слоев к вершинам тетраэдров. В слюдах вершинные кислороды тетраэдров с увеличением x все в большей степени нейтрализуют свою валентность за счет октаэдрических катионов. В результате тетраэдрические катионы приближаются к основаниям тетраэдров. Этому будет способствовать также отталкивание катионов октаэдров и тетраэдров.

Естественно, что, когда речь идет о положении тетраэдрического катиона в условиях изоморфных замещений кремния на алюминий, то имеется в виду его среднестатическое положение, которое удастся определить с помощью обычных методов структурного анализа, основанных на использовании интенсивностей брегговских отражений. В действительности картина распределения катионов кремния и алюминия в тетраэдрах много сложнее. Тонкие детали этого распределения удастся выявить лишь при анализе диффузного рассеяния рентгеновских лучей (Gatineau, Mering, 1966). Поэтому, когда говорится о среднестатическом положении тетраэдрического катиона, то это не значит, что в каждом тетраэдре катион занимает это или близкое к нему положение. В действительности, в каждом отдельном тетраэдре в зависимости от того, заселен ли он кремнием или алюминием, а также в зависимости от конкретного размещения катионов алюминия, положение катиона будет разным. В настоящее время нет методов, позволяющих локализовать в тетраэдрах положение катионов разной природы. И только при упорядоченном замещении кремния на алюминий в тетраэдрах можно выявить разницу в положении катиона в кремний- и алюминийсодержащих тетраэдрах.

Экспериментально различное положение катионов в алюминий- и кремний-тетраэдрах обнаружено Гувеном и Бюрнхемом (Güven, Buerhan, 1965, 1966) в структуре 3Т мусковита. Высказанные выше соображения подтверждаются также данными, содержащимися в работах (см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике) Брауна и Бейли (Brown, Bailey, 1963) и др.

В. Смещение катионов из центров тетраэдров сопровождается изменением индивидуальных межатомных расстояний катион — кислород d_t , тогда как среднее расстояние $d_t^{\text{ср}}$ определяется только составом тетраэдров.

Радослович и Норриш (Radoslovich, Norrish, 1962) предполагали, что межатомное расстояние тетраэдрический катион — кислород d_t является величиной постоянной для тетраэдров данного состава, и искажения формы тетраэдров определяются изменением угла O—Si—O. При этом смещение катионов к основанию тетраэдров должно сопровождаться их сплющиванием вдоль оси C^* и увеличением угла O—Si—O — и, соответственно, длин оснований тетраэдров при постоянном d_t . Наоборот, при смещении катионов к вершинам тетраэдров угол O—Si—O и длины оснований тетраэдров уменьшатся, а их высота увеличится. Однако результаты структурного изучения многих слоистых силикатов свидетельствуют о том, что индивидуальные межатомные расстоя-

ния тетраэдрический катион — кислород могут изменяться в довольно широких пределах.

В триоктаэдрических слюдах, в частности, по мере увеличения x вершинные кислороды все большую часть своих валентностей компенсируют за счет октаэдрических катионов, и силы связи тетраэдрических катионов с вершинными кислородами уменьшаются, а с базальными увеличиваются. Соответственно изменяются расстояния катионов до атомов кислорода вершин (d_i^a) и оснований (d_i^b) тетраэдров, так что $d_i^a > d_i^b$. Наоборот, при смещении тетраэдрических катионов к вершинам тетраэдров их расстояние до базальных кислородов становится больше, чем до вершин. Несмотря на изменения индивидуальных межатомных расстояний тетраэдрический катион—кислород ($d_{\text{тетр.}}$), среднее расстояние ($d_{\text{тетр.}}^{\text{ср.}}$) зависят только от состава тетраэдров $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x$ согласно формуле:

$$d_{\text{тетр.}}^{\text{ср.}} = 1,62(1-x) + 1,77x. \quad (2)$$

Справедливость этих соображений подтверждается и экспериментальными данными (Smith, Bailey, 1963; см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике).

Г. Ребра оснований тетраэдров l_6 обычно меньше, чем для правильного тетраэдра данного состава. Смещение катиона к основаниям тетраэдров сопровождается дополнительным сокращением этих ребер и удлинением боковых ребер l_6 . Во всех случаях средняя длина ребер тетраэдров ($l_{\text{ср.}}$) удовлетворяет соотношению

$$l_{\text{ср.}} = 1,633 \cdot d_{\text{тетр.}}^{\text{ср.}}. \quad (3)$$

Смещение катионов тетраэдров от их геометрического центра и изменение межатомных расстояний $d_{\text{тетр.}}^b$ и $d_{\text{тетр.}}^a$ приводит к искажению формы тетраэдров. По сравнению с правильным искаженные тетраэдры могут быть вытянутыми или сплюснутыми. Например, в случае биотитов с большим содержанием $\text{Al}_{\text{тетр.}}$ тетраэдры вытянуты вдоль оси C^* за счет ослабления сил связи между их катионами и вершинными кислородами. Поэтому значения высот тетраэдров, вычисленных для биотитов по формуле $h_{\text{тетр.}} = \frac{4}{3} d_{\text{тетр.}}$ (Donnay a. oth., 1964), на 0,05—0,06 Å меньше соответствующих

высот, найденных экспериментально (Franzini, Schiaffino, 1963; см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике). Естественно, что вытягивание или сплющивание тетраэдров по высоте приводит к соответствующему изменению длин ребер в вытянутых тетраэдрах, как правило, $l_6 < l_6$ (табл. 3).

Однако для всех определенных в настоящее время структур слоистых силикатов наблюдается одна и та же закономерность, которая состоит в том, что несмотря на изменение индивидуальных длин ребер тетраэдров их средняя длина ($l_{\text{ср.}}$) зависит только от состава тетраэдров, так как $l_{\text{ср.}} = 1,633 d_{\text{тетр.}}^{\text{ср.}}$.

В этом легко убедиться из сравнения экспериментальных и рассчитанных с помощью формулы (3) значений $l_{\text{ср.}}$ (табл. 3).

Таким образом, на основании экспериментальных результатов можно сделать вывод, что объем тетраэдров данного состава есть величина практически постоянная для всех структур слоистых силикатов. В этих условиях безразлично, будем ли мы говорить о смещении тетраэдрического катиона в сторону $\text{O}_{\text{баз.}}$, или O_b в зависимости от усиления или ослабления соответствующих сил связи, или о смещении анионов тетраэдров под действием каких-либо внешних сил. Например, в случае слюды с составом тетраэдров $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}$ ($x > 0$) искажение формы тетраэдров можно отнести либо за счет ослабления сил связи тетраэдрического катиона с O_b и усиления его связи с $\text{O}_{\text{баз.}}$, либо за счет усиления связи O_b

Таблица 3

Характеристика длин ребер (А) тетраэдров различных структур слоистых силикатов. Сопоставление экспериментальных значений $l_{\text{ср.}}$ с вычисленными по формуле (3) $l_{\text{расч.}}$

Минерал	$d_{\text{т.}}^{\text{ср.}}$	$l_{\text{б.}}$	$l_{\text{баз.}}$	$l_{\text{ср.}}$	$l_{\text{расч.}}$
Вермикулит (Shirozu, Bailey, 1966)	1,673 1,641	2,709 2,664	2,754 2,695	2,732 2,680	2,732 2,680
Fe-аннит (Donnay et al., 1964a)	1,685	2,731	2,770	2,750	2,751
Fe-флогопит (Steinfink, 1962)	1,680 1,685	2,732 2,741	2,759 2,758	2,749 2,750	2,744 2,750
Сг-хлорит (Brown, Bailey, 1963)	1,636	2,629	2,711	2,670	2,671
Fe-хлорит (Shirozu, Bailey, 1965)	1,670	2,706	2,745	2,726	2,727
Мусковит (Burnham, Radoslovich, 1964)	1,645	2,663	2,707	2,685	2,686
Парагонит (Burnham, Radoslovich, 1964)	1,652	2,683	2,712	2,697	2,697
3Т-мусковит (Güven, Burnham, 1966)	1,657 1,620	2,713 2,607	2,692 2,681	2,703 2,644	2,705 2,646
Ксантофиллит (Takeuchi, 1966)	1,730 1,693	2,823 2,721	2,813 2,804	2,818 2,763	2,825 2,762
Маргарит (Takeuchi, 1966)	1,702	2,765	2,776	2,777	2,779
Биотит (см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике)	1,665	2,687	2,753	2,720	2,719

с октаэдрическим катионом и соответствующим смещением O_6 в сторону этого катиона.

Таким образом, можно считать, что наиболее близкой к реальному строению тетраэдров является следующая модель — тетраэдры могут быть сплюснены или растянуты по высоте, но основания тетраэдров остаются равносторонними треугольниками с длиной стороны $l_{\text{б.}}$; тетраэдрический катион может смещаться вдоль нормали, проведенной от вершины тетраэдра к их основанию. В этих условиях искажения тетраэдров можно заранее учесть с помощью соотношений:

$$4d_{\text{тетр.}}^{\text{ср.}} = 3d_{\text{тетр.}}^{\text{б.}} + d_{\text{тетр.}}^{\text{ср.}} \quad (4)$$

$$2l_{\text{ср.}} = l_{\text{б.}} + l_{\text{ср.}} \quad (5)$$

$$b_{\text{тетр.}} = 2\sqrt{3} l_{\text{б.}} \quad (6)$$

Фигурирующие здесь величины $d_{\text{тетр.}}^{\text{ср.}}$ и $l_{\text{ср.}}$ вычисляются по данным химического анализа с помощью формул (2) и (3). Для оценки остальных величин требуется только значение $b_{\text{тетр.}}$.

Д. Величину $b_{\text{тетр.}}$ триоктаэдрических слюд можно определить с помощью формулы: $b_{\text{тетр.}} = 9,347 - 0,177x$ (7), где x определяется составом тетраэдров $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}$ ($x > 0$).

Радослович (Radoslovich, Norrish, 1962), затем Г. Донней (Donnay a. oth., 1964b) предложили оценивать $b_{\text{тетр.}}$ для тетраэдров состава $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x$ по формуле:

$$b_{\text{тетр.}} = 4\sqrt{2}(1,62(1-x) + 1,77x). \quad (8)$$

Определенный с помощью этой формулы параметр $b_{\text{тетр.}}$ для описанного в статье этого сборника (см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике) железистого биотита оказался равен $9,430 \text{ \AA}$ и $\alpha = 9^\circ 6'$. Эти значения

очень сильно отличаются от определенных экспериментально $b_{\text{тетр.}} = 9,311 \text{ \AA}$ и $\alpha = 1^\circ$. Аналогичное несоответствие значений $b_{\text{тетр.}}$, определенных экспериментально и рассчитанных с помощью формулы (8), как отметили Браун и Бейли (Brown, Bailey, 1963), наблюдается практически для всех определенных структур слоистых силикатов. Оно обусловлено упоминавшимися выше искажениями тетраэдров, в частности тем, что ребра оснований тетраэдров обычно меньше, чем для правильного тетраэдра данного состава.

Браун и Бейли на основании результатов определений структур ряда слоистых силикатов нашли следующую эмпирическую зависимость $b_{\text{тетр.}}$ от содержания $\text{Al}_{\text{тетр.}} \%$ (до 50 % Al):

$$b_{\text{тетр.}} = 9,040 + 0,92 \text{ Al}_{\text{тетр.}} \quad (9)$$

Мы попытались рассчитать по формуле (9) $b_{\text{тетр.}}$ для анализированных выше биотитов. Для высокожелезистого биотита (см. табл. 2, данные из работы Terikinp et al., 1969) рассчитанное значение $b_{\text{тетр.}} = 9,337 \text{ \AA}$ несколько выше определенной экспериментально величины $b_{\text{тетр.}}$, равной $9,311 \text{ \AA}$. Наоборот, для большинства биотитов, у которых состав тетраэдров близок к Si_3Al_1 , рассчитанные значения $b_{\text{тетр.}}$ оказались меньше, равны или очень близки к b_s (табл. 2, обр. 6, 20, 21, 24, 25, данные Радословича). Таким образом, выражение (9) непригодно для расчета $b_{\text{тетр.}}$ биотитов.

Формула (7) была установлена на основании следующих соображений. Fe-флогопит и Fe-аннит, у которых одинаковый состав тетраэдров $\text{Si}_3\text{Fe}_1^{3+}$ и разный состав октаэдров, имеют одинаковые значения $b_{\text{тетр.}}$. Отсюда можно сделать вывод, что и слюды состава $\text{KSi}_3\text{Al}_1\text{R}_3^{2+}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ также будут иметь равные $b_{\text{тетр.}}$ независимо от типа катионов R^{2+} . Согласно данным Тепикина (Terikinp et al., 1969), аннит и флогопит имеют $b_{\text{тетр.}} = 9,347 \text{ \AA}$. При увеличении замещения катионов R^{2+} на трехвалентные катионы растет содержание $\text{Al}_{\text{тетр.}}$, что естественно приводит к увеличению $d_{\text{тетр.}}^{\text{ср.}}$, $l_{\text{ср.}}$ и $b_{\text{тетр.}}$, если бы тетраэдры оставались правильными. Однако, как показывает анализ структуры высокожелезистого биотита, тетраэдры оказываются сильно вытянутыми, что приводит к уменьшению $b_{\text{тетр.}}$ от $9,430 \text{ \AA}$ для правильных тетраэдров состава $\text{Si}_{2,71}\text{Al}_{1,29}$ к $9,311 \text{ \AA}$, определенным экспериментально. Если предположить, что с увеличением x содержания $\text{Al}_{\text{тетр.}}$ ($\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}$) происходит линейное уменьшение $b_{\text{тетр.}}$ от $9,347 \text{ \AA}$ при $x = 0$ до $9,311 \text{ \AA}$ при $x = 0,29$, то нетрудно вывести формулу (7). Естественно, что эту формулу нельзя считать окончательно установленной до получения большего числа экспериментальных данных. С геометрической точки зрения уменьшение $b_{\text{тетр.}}$ с ростом x содержания $\text{Al}_{\text{тетр.}}$ вызывает очевидные возражения, ибо получается, что при этом больший по размерам катион смещается во все более уменьшающееся пространство. Однако следует иметь в виду, что мы оперируем с усредненными значениями координат атомов, и для структуры с различными тетраэдрическими катионами не можем применять такие же соображения, как в случае структуры с одним определенным типом катиона. Поэтому надо учитывать не только геометрические факторы (кстати, во всех случаях вариации межатомных расстояний d_i лежат в допустимых пределах), но также и изменение характера распределения зарядов и типа межатомных связей по мере увеличения $\text{Al}_{\text{тетр.}}$ при $x > 0$. Рассчитанные с помощью формулы (7) значения $b_{\text{тетр.}}$ для триоктаэдрических слюд разного состава приведены в табл. 2.

Е. В структуре 2M_2 , как показал Францини (Franzini, 1969), чередуются упорядоченные слои с различным направлением вращения тетраэдров. Он предположил, что слои с упаковкой анионов, близкой к гексагональной, стабильны только для триоктаэдрических слюд. Суще-

вание диоктаэдрических слюд модификации $2M_2$ (Дриц и др., 1967) не подтверждает этот вывод.

Ж. Роль межслоевого катиона. Зависимость величины межслоевого промежутка от b_z , $b_{тетр.}$, типа межслоевого катиона и характера его взаимодействия с поляризованными группами (ОН). Радослович (Radoslovitch, 1962) впервые отметил важную роль межслоевого катиона как фактора, контролирующего размеры ячеек слюд. Выше уже упоминалось, что как в случае $b_o > b_{тетр.}$, так и особенно в случае $b < b_{тетр.}$ межслоевые катионы и в частности катионы калия активно влияют на структурные особенности слюд. Францини (Franzini, 1969) проанализировал окружение межслоевых катионов в структурах различных слюд и установил, что они располагаются в почти правильных октаэдрах. На этом основании, а также проведя некоторые расчеты, Францини пришел к выводу, что в формировании слюд основная роль принадлежит межслоевым катионам. Однако этот вывод нельзя считать обоснованным, так как имеются экспериментальные данные, не согласующиеся с представлениями Францини. В частности, ограниченная роль межслоевых катионов в создании октаэдрического окружения следует из экспериментальных данных по анализу биотитов (Franzini, Schiaffino, 1963), пересчитанных в работе Тепикина и других, и особенно отчетливо из анализа структуры высокожелезистого биотита и аннита (Тепикин et al., 1969). В этих структурах сочетание относительно больших значений b_o и малых $b_{тетр.}$ привело к практически двенадцатирной координации катионов К, которые не смогли преодолеть отталкивания октаэдрических катионов и создать себе октаэдрическое окружение.

Важным фактором, определяющим конфигурацию межслоевого промежутка в слюдах, является расстояние r от центра дитригональной петли оснований тетраэдров до «ближайших» атомов кислорода. Легко доказать, что:

$$r = \frac{1}{6} [\sqrt{3} b_z^2 - (b_T^2 - b_o^2)^{1/2}], \quad (10)$$

$$R_{K-O} = \left(\frac{\eta^2}{4} + r^2 \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Очевидно, что величина r зависит от соотношения b_T и b_o . При данном b_o значение r уменьшается с увеличением b_T . Например, в случае Fe-флогопита и железистого биотита b_o очень близки, а b_T у Fe-флогопита больше, чем у биотита (см. табл. 1). В результате межатомное расстояние К—О в Fe-флогопите значительно меньше чем в биотите, несмотря на то, что η Fe-флогопита больше, чем у рассматриваемого биотита (см. табл. 1). Наоборот, при данном значении b_T величина r уменьшается с уменьшением b_o . Например, Fe-аннит и Fe-флогопит имеют одинаковые значения b_T , но b_o Fe-аннита больше, чем Fe-флогопита. В результате К—О в структуре Fe-аннита больше, чем К—О у Fe-флогопита (см. табл. 1), несмотря на большее значение η у Fe-флогопита. Таким образом, величина r дает основной вклад в значение межатомного расстояния К—О.

Специфической особенностью триоктаэдрических слюд является то обстоятельство, что из-за равномерного заселения всех октаэдрических положений двухвалентными катионами Н...О связь в (ОН)-группах ориентирована вдоль оси C^* , в то время как в диоктаэдрических слюдах (Basset, 1960) эта связь значительно наклонена к (001). В этих условиях высота межслоевого промежутка η триоктаэдрических слюд определяется природой межслоевого катиона, силами притяжения между этими катионами и окружающими его анионами кислорода с некомпенсированными валентностями и силами отталкивания между межслоевыми катионами и водородными гидроксильными групп. О важной роли этого

последнего фактора в формировании высоты межслоевого промежутка в триоктаэдрических слюдах свидетельствует факт заметного уменьшения $d(001)$ во фтор-флогопитах (Yoder, Eugster, 1954), оксианнитах (Wones, 1963), прокаленных при $t=800^\circ$ биотитах (Григорьева, Архипенко, 1964), т. е. во всех тех слюдах, в которых отсутствуют гидроксильные группы (ОН).

В диоктаэдрических слюдах взаимодействие межслоевого катиона с (ОН) группами сильно ослаблено в связи с другой ориентацией О...Н связей, и значение η в них определяется главным образом только природой межслоевого катиона. Например, в парагоните слои существенно более сближены по сравнению с мусковитами из-за малого ионного радиуса катионов Na (Burnham, Radoslovich, 1964).

Высказанные выше соображения позволяют объяснить тот, на первый взгляд, неожиданный результат, что во всех триоктаэдрических слюдах трехэтажные слои разделены на довольно значительные расстояния. Дело в том, что в триоктаэдрических слюдах по сравнению с диоктаэдрическими угол разворота тетраэдров относительно мал и соответственно величина r относительно велика. Поэтому казалось более естественным, что для достижения обычных для октаэдрического окружения калия межкатионных расстояний $R_{K-O}=2,85\text{Å}$ слои должны быть сближены до $\eta=2,5-2,9\text{Å}$ (Radoslovich, 1963 a). Однако такому сближению препятствует взаимодействие катионов К с (ОН) группами, и, как показывают данные табл. 1, трехэтажные слои в биотитах не только не сближены, но в некоторых образцах даже превышают значения η для диоктаэдрических слюд, хотя и имеют при этом R_{K-O} большие, чем у мусковитов. Так, например, для $2M_1$ и $3T$ мусковитов $\eta=3,43\text{Å}$ и $R_{K-O}\sim 2,85\text{Å}$, а для Fe-флогопита и флогопита $\eta=3,49$ и $3,53\text{Å}$ и $R_{K-O}\sim 2,95$ и $2,97\text{Å}$ соответственно (см. табл. 1). Как это следует из сравнения межслоевых промежутков Fe-флогопита и Fe-аннита (см. табл. 1), состав и ближайшее окружение которых полностью идентичны, увеличение размера крышек октаэдров сопровождается уменьшением их высоты подобно тому, как увеличение размеров октаэдрических сеток сопровождается их сплющиванием. При этом объем межслоевой области ($V_\eta=ab\eta$) оказывается одинаковым и равным 173Å^3 . Имеются основания предполагать, что эта величина постоянна для всех слюд состава $K_1Si_3R_1^{3+}R_3^{2+}O_{10}(OH)_2$.

Присутствие в октаэдрах биотитов трехвалентных катионов и вакантные позиции создают асимметричное распределение заряда относительно групп (ОН), что приводит к изменению их ориентировки (Jorgensen, 1966) и уменьшению η по сравнению со слюдами, содержащими в октаэдрах только R^+ (см. табл. 1; Franzini, Schiaffino, 1963).

3. *Среднее расстояние октаэдрический катион-кислород d_0 определяется катионным составом октаэдров* (Donnay et al., 1964; см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике). Анализ межкатионных расстояний октаэдрический катион-кислород для высокожелезистого биотита и биотитов Франции и Чиаффино (см. статью Дрица и др. в настоящем сборнике), подтвердил вывод Г. Донней (Donnay et al., 1964) о том, что среднее межкатионное расстояние d_0^{cp} октаэдров можно найти из данных химического состава по формуле $d_0^{cp} = \sum C_i d_{oi}$, где C_i — процентное содержание i катиона в октаэдрах, d_{oi} — обычное для данного катиона межкатионное расстояние катион-кислород.

И. *Роль октаэдрической сетки.* Выше было показано, что как размеры тетраэдрической сетки, так и природа межслоевого катиона влияют на структурные особенности слюд. Однако основным фактором, контролирующим строение слоистых силикатов, и в частности слюд, являются размеры октаэдрической сетки. Естественно, что при сочленении сеток в

слои происходит деформация не только тетраэдрических, но и октаэдрических сеток, которые могут сжиматься или расширяться под действием внешних сил, но такая деформация имеет ограниченные пределы. Особенно отчетливо факт приспособляемости именно тетраэдрической сетки к размерам октаэдрической сетки выявляется при сравнении структур флогопита, аннита, зусманита и пиросмалита. Октаэдрические сетки этих структур заселены катионами магния (флогопит), двухвалентного железа (аннит, зусманит) и марганца (пиросмалит). По мере увеличения несоответствия в размерах сеток (от флогопита к пиросмалиту) происходят изменения в строении тетраэдрических сеток, в то время как октаэдрические сетки во всех этих структурах сохраняют непрерывную двумерную периодичность и являются идентичными с точки зрения общего структурного мотива. Во флогопите «кольчуги» из тетраэдрических сеток, так же как и октаэдрические сетки, имеют непрерывную двумерную периодичность, но уже в анните угол разворота тетраэдров равен нулю и катион калия находится в двенадцатирной координации. В зусманите тетраэдры заселены в основном катионами кремния, и разница в b_o и $b_{тетр}$ становится столь велика, что образуется островная, а не непрерывная сетка тетраэдров, состоящая из шестерных колец тетраэдров. Соответствие в размерах достигается за счет наклона тетраэдров, который из-за отсутствия непрерывности сеток легко реализуется (Lopes-Vieira, Zussman, 1969). В пиросмалите происходит инверсия каждой второй шестерки тетраэдров, что также создает благоприятные возможности для приспособления тетраэдрической сетки к октаэдрической.

Из приведенных примеров хорошо видно, что тетраэдрическая сетка обладает наибольшей «свободой» для изменения своего структурного мотива и легко приспособляется к размерам основного структурного элемента — октаэдрической сетки. Поэтому вывод Францини (Franzini, 1969) о том, что размеры октаэдрической сетки играют второстепенную роль при формировании слоев, является неправильным. Расчеты, которые провел Францини (Franzini, 1969), не являются обоснованными экспериментально, так как в настоящее время размеры «свободных» октаэдрических сеток с разными катионами неизвестны, а использование для количественных оценок параметров таких минералов как $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ заведомо должно привести к несоответствию с экспериментальными данными. Из сопоставления параметров гидроокисей различных металлов можно делать лишь грубые количественные оценки тех b_o , которые имели бы октаэдрические сетки слоистых силикатов в «свободном состоянии». Что касается определяющей роли межслоевого

Таблица 4

Сравнение экспериментальных и расчетных значений длин ребер октаэдров для различных силикатов

$a_{ср.}$	$t_{расч. ср.}$	$t_{эксп. ср.}$	$t_{расч. п.}$	$t_{эксп. п.}$	$t_{расч. н.}$	$t_{эксп. н.}$	Минерал
2,082	2,944	2,941	3,091	3,087	2,797	2,795	Mg-вермикулит (Shirozu and Bailey, 1966)
2,106	2,978	2,975	3,137	3,136	2,817	2,814	Fe-аннит (Donnay et al., 1964a)
2,103	2,973	2,975	3,100	3,100	2,847	2,850	Fe-флогопит (Steinfink, 1962)
2,079	2,939	2,939	3,088	3,088	2,791	2,701	Cr-хлорит (Brown and Bailey, 1963)
2,102	2,972	2,970	3,116	3,112	2,828	2,827	Fe-хлорит (Shirozu and Bailey, 1965)
1,923	2,719	2,726	2,820	2,828	2,417	2,422	Мусковит (Burnham and Radoslovich, 1964)
1,913	2,705	2,709	2,804	2,807	2,413	2,417	Парагонит (Burnham and Radoslovich, 1964)
2,044	2,890	2,890	3,004	3,000	2,776	2,779	Ксантофиллит (Takeuchi, 1966)
1,912	2,703	2,706	2,797	2,802	2,425	2,421	Маргарит (Takeuchi, 1966)
2,075	2,934	2,928	3,113	3,100	2,754	2,756	Биотит (Terpik et al., 1969)

катиона, о которой говорит Франзини (Franzini, 1969), то выше уже отмечалось, что чем больше разница в b_o и $b_{\text{стр.}}$, тем катионы калия все более ограничены в возможности создавать себе октаэдрическое окружение. В частности, в зусманите катион калия, так же как в анните и высокожелезистом биотите, имеют двенадцатирную координацию.

К. В структурах триоктаэдрических и диоктаэдрических слоистых силикатов длины оснований октаэдров и их неподеленные ребра t_n всегда больше длин поделенных ребер t_n . Во всех случаях средняя длина ребер октаэдров $t_{\text{ср.}}$ удовлетворяет соотношению:

$$t_{\text{ср.}} = 1,414 d_o^{\text{ср.}}$$

Это утверждение является экспериментальным фактом и подтверждается данными табл. 4.

Таким образом, при построении структурных моделей искажения октаэдров могут быть заранее учтены при использовании следующих соотношений:

$$4t_{\text{ср}} = 3t_n + t_n \text{ — диоктаэдрическая сетка,}$$

$$2t_{\text{ср}} = t_n + t_n \text{ — триоктаэдрическая сетка,}$$

$$4d_o^2 = \left(\frac{b}{3}\right)^2 + t_n^2,$$

$$h_o^2 = 4d_o^2 - \frac{4}{3}t_n^2.$$

Как видно по табл. 4, эти соотношения приводят к хорошему соответствию наблюдаемых и рассчитанных значений межatomных расстояний октаэдров для различных минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. 1949. Очерки по структурной минералогии. — Мин. сборник Львовского геол. об-ва, № 3.
- Григорьева Т. Н., Архипенко Д. К. 1964. О изоморфизме в биотитах. — «Рентгенография минер. сырья», вып. 4.
- Дриц В. А., Звягин В. Б., Токмаков П. П. 1966. Гумбелит-диоктаэдрическая слюда 2M₂. Докл. АН СССР, 170, № 6.
- Звягин В. Б. 1957. Электроннографическое определение структуры селадонита. — «Кристаллография», 2, № 3.
- Звягин В. Б., Мищенко К. С. 1962. Электроннографические данные о структуре флогопит-биотита. — «Кристаллография», 7, № 4.
- Bailey S. W. 1966. Status of clay mineral structures. — Clays and clay minerals. Proceed. of the 14th Nat. Conf., Pergamon Press, 26, 1.
- Basset W. A. 1960. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. — Bull. Geol. Soc. Amer., 71, 449.
- Brown B. E., Bailey S. W. 1963. Chlorite polytypism: II Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite. — Am. Miner., 48, N 1—2.
- Burnham C. W., Radoslovich E. W. 1963, 1964. Crystal structures of coexisting muscovite and paragonite. — Carnegie Institution Year Book. Washington, 232.
- Donnay G., Morimoto N., Takeda H., Donnay J. D. H. 1964a. Trioctahedral one-layer micas. I. Crystal structure of a synthetic iron mica. — Acta Cryst., 17, N 11, 1369.
- Donnay G., Donnay J. D. H., Takeda H. 1964b. Trioctahedral one-layer micas. II. Prediction of the structure from composition and cell dimensions. — Acta Cryst., 17, N 11, 1374.
- Franzini M. 1969. The A and B mica layers and the crystal structure of sheet silicates. — Confr. Mineral. and Petrol., 21, 203.
- Franzini M., Schiaffino L. 1963. On the crystal structure of biotites. — Zs. für Krist., 119, 297.
- Güven N., Burnham C. W. 1965, 1966. The crystal structure of 3T muscovite. — Carnegie Institution Year Book. Washington, 65.
- Jorgensen P. 1966. Infrared absorption of O—H bonds in some micas and other phyllosilicates. Clays and clay minerals, 25, 263.

- Radoslovich E. W.* 1962. The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. II. Regression relations.— *Amer. Miner.*, **47**, 617.
- Radoslovich E. W.* 1963a. The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. IV. Interatomic forces.— *Amer. Miner.*, **48**, 76.
- Radoslovich E. W.* 1963b. The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. V. Composition limits.— *Amer. Miner.*, **48**, 348.
- Radoslovich E. W., Norrish K.* 1962. The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. I. Some structural considerations.— *Amer. Miner.*, **47**, 599.
- Shirozu H., Bailey S. W.* 1965. Chlorite polytypism. III. Crystal structure of an orthorhombic iron chlorite.— *Amer. Miner.*, **50**, 868.
- Shirozu H., Bailey S. W.* 1966. Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite.— *Amer. Miner.*, **51**, 1124.
- Smith A., Bailey S. W.* 1963. The second review of Al—O and Si—O tetrahedral distance.— *Acta Cryst.*, **16**, 801.
- Steinfink H.* 1962. Crystal structure of a trioctahedral micas phlogopite.— *Amer. Miner.*, **47**, N 7—8, 886.
- Takeuchi Y.* 1966. Structures of brittle micas.— *Clays and clay minerals.*, **25**, 1.
- Tepikin V. E., Drits V. A., Alexandrova W. A.* 1969. Crystal structure of iron biotite and construction of structural models for trioctahedral micas.— *Proceed. Internat. Clay conference*. Israel Universities Press. Jerusalem, 43.
- Wise W. S., Eugster H. P.* 1964. Celadonite synthesis, thermal stability and occurrence.— *Amer. Miner.*, **49**, 1331.
- Lopes-Vieira A., Zussman J.* 1969. Further detail on crystal structure of süssmanite.— *Min. Mag.*, **37**, N 285, 49.
- Gatineau L., Mering J.* 1966. Relations order — disorder dans les substitutions isomorphiques des micas. *Bull. Groupe Franc. Arg.*, **18**, N 14, 67.

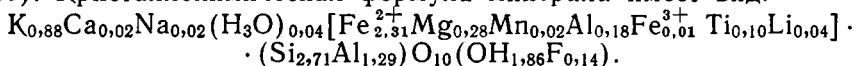
ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЛЮД И СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗИСТОГО БИОТИТА

В. А. ДРИЦ, В. Е. ТЕПИКИН, В. А. АЛЕКСАНДРОВА

В последние годы опубликован ряд работ (Звягин, Мищенко, 1962; Steinfink, 1962; Donnay a. oth., 1964), в которых изложено детальное структурное исследование триоктаэдрических слюд модификации 1М. В результате этих исследований определены структуры с различным составом октаэдрических и тетраэдрических катионов, а именно: флогопита с Mg-октаэдрами и Si, Al-тетраэдрами (Звягин, Мищенко, 1962), феррифлогопита с Mg-октаэдрами и Si, Fe³⁺-тетраэдрами (Steinfink, 1962), феррианнита с Fe²⁺-октаэдрами и Si, Fe³⁺-тетраэдрами (Donnay a. oth., 1964).

Нами проведено изучение структуры высокожелезистого биотита, октаэдрическими катионами которого являются преимущественно Fe²⁺, а тетраэдрическими — Si, Al. Кроме того, на основании результатов, полученных одним из авторов данной работы (см. статью Дрица в настоящем сборнике), проведен расчет моделей структур некоторых природных и синтетических биотитов с разным химическим составом.

Структура высокожелезистого биотита. Минералогическая характеристика образца приведена в работе В. И. Павлишина и В. Е. Тепикина (1965). Кристаллохимическая формула минерала имеет вид:



Съемка пластинки минерала размером 0,1×0,1×0,03 мм³ проводилась в камере Вайсенберга на Mo-излучении. Параметры ячейки равны: $a=5,366$, $b=9,311$, $c=10,16$ Å, $\beta=100^\circ 10' \pm 10'$. Точность определения параметров $\pm 0,005$ Å. Были измерены интенсивности 400 отражений до $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,9$. Интенсивности рефлексов оценивались визуально по маркам почернения. Поправка на поглощение не вводилась, так как использовался очень маленький кристалл и $\frac{\mu}{\rho} = 12$. Статистический анализ интенсивностей показал, что структура исследуемого минерала обладает центром симметрии. Поэтому из трех возможных была выбрана пространственная группа C_{2h}^2 . Первоначально использовалась модель структуры с гексагональной тетраэдрической и правильной октаэдрической сетками, координаты которой предварительно уточнялись по проекциям электронной плотности на плоскости ac и bc . Затем координаты атомов уточнялись методом наименьших квадратов на электронновычислительной машине БЭСМ-3. Окончательные значения полученных координат приведены в табл. 1. Фактор недоверности оказался равен 13,5%. В табл. 2 приведены экспериментальные и теоретические значения струк-

Таблица 1

Атомные координаты железистого биотита

Атом	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$	U_j
K	0	0	0,5	0	0	0	0,07
Fe ₁	0	0	0	0	0,5	0	0,06
Fe ₂	0	0	0,333	0,002	0,5	0	0,03
OH	0,616 ₄	0,004	0	0	0,394 ₇	0,002	0,10
O ₁	0,045 ₃	0,004	0	0	0,163 ₇	0,002	0,43
O ₂	0,807 ₇	0,003	0,253 ₆	0,002	0,169 ₈	0,001	0,09
O ₃	0,611 ₄	0,003	(0,332)	0,002	(0,332)	0,002	0,43
(Si, Al)	0,573	0,001	0,332 ₈	0	0,225 ₂	0,0005	0,240

турных факторов. В табл. 3 даны соответствующие межатомные расстояния и углы, образуемые связями атомов.

Анализ полученных данных показывает, что структура изученного железистого биотита обладает рядом своеобразных особенностей, которые не были установлены при исследовании других триоктаэдрических слюд модификации 1М.

Наиболее существенная особенность данной слюды состоит в том, что в ее структуре тетраэдрические сетки имеют почти гексагональный мотив, так как угол разворота α тетраэдров относительно предельного гексагонального мотива в среднем равен (1° ; $1^\circ 24'$; $1^\circ 24'$ и $21'$).

Из-за отсутствия значительного разворота тетраэдров относительно нормали к их основаниям межслоевой катион калия находится не в шестерной, как это наблюдалось для всех ранее изученных слюд, а практически в 12-ой координации. Межатомное расстояние катиона калия с ближайшими тремя базальными кислородами тетраэдрической петли, равное 3,135 Å, лишь немного превышает расстояние с остальными тремя кислородами (3,188 Å). К тому же следует отметить, что эта разница в межатомных расстояниях обусловлена не столько дитригональным мотивом петли тетраэдров, сколько тем обстоятельством, что базальные атомы кислорода, лежащие в плоскости симметрии слоя, более приближены к катионам К по сравнению с остальными (см. табл. 1). Соответственно имеется лишь незначительная разница в расстояниях между парами атомов кислорода, ближайших к катиону калия (4,587 Å) и более удаленных от него (4,686 Å).

Высота межслоевого промежутка η в структуре биотита равна 3,36 Å. Очевидно, что при такой его высоте базальные кислороды смежных слоев не соприкасаются. Если пренебречь незначительным разворотом тетраэдров, то для 12-ой координации катиона калия длину его связи с атомами кислорода можно найти из выражения:

$$K-O = \frac{(a^2 + \eta^2)^{1/2}}{2} = 3,16 \text{ Å},$$

где a — параметр элементарной ячейки.

Полученное усредненное значение $K-O$ лишь на величину стандартной ошибки отличается от найденного экспериментально. Таким образом, межслоевой катион калия как бы свободно «висит» в промежутке между двумя не соприкасающимися петлями тетраэдрических сеток смежных слоев и не в состоянии ни сблизить эти слои, ни развернуть тетраэдры на такой угол, чтобы достигалось октаэдрическое, т. е. более компактное окружение этого катиона ионами кислорода.

Таблица 2

Экспериментальные и теоретические структурные факторы для высокожелезистого биотита

<i>hkl</i>	F_z	$F_{\text{теор.}}$	<i>hkl</i>	F_z	$F_{\text{теор.}}$	<i>hkl</i>	F_z	$F_{\text{теор.}}$
001	130,6	113,9	$\bar{4}05$	86,1	81,1	$\bar{1}16$	13,9	-12,4
002	46,7	53,6	406	78,8	69,2	117	51,0	31,0
003	138,1	170,0	$\bar{4}06$	154,0	161,4	$\bar{1}17$	52,1	37,3
004	105,9	102,0	407	52,9	36,8	$\bar{1}18$	36,4	-20,6
005	64,6	-58,4	$\bar{4}07$	44,6	37,1	311	54,3	55,7
006	77,8	83,9	408	79,6	74,7	$\bar{3}11$	32,5	-28,2
007	89,4	96,9	409	53,1	41,6	312	47,6	-47,6
008	100,8	109,6	$\bar{4}09$	43,6	35,9	$\bar{3}13$	59,6	60,6
009	80,8	56,2	$\bar{4}010$	72,4	71,6	314	19,6	6,8
0010	95,7	94,0	$\bar{4}011$	30,8	30,6	$\bar{3}14$	42,4	-47,5
0011	77,7	91,3	4012	105,2	86,7	315	17,8	21,5
0012	82,7	75,5	$\bar{4}012$	43,7	39,9	316	37,8	-31,7
200	154,1	159,9	4013	73,4	48,9	$\bar{3}16$	11,5	10,3
201	154,1	159,9	$\bar{4}013$	71,0	56,0	$\bar{3}17$	12,7	23,7
202	143,1	144,8	$\bar{4}014$	122,7	106,3	$\bar{3}18$	42,6	-33,3
$\bar{2}02$	24,4	31,7	600	58,4	42,1	510	38,9	-31,2
203	78,6	84,4	601	62,7	48,3	511	41,8	41,9
$\bar{2}03$	75,4	79,4	$\bar{6}01$	69,0	53,1	$\bar{5}11$	15,8	-10,1
204	186,0	188,3	602	97,8	81,4	$\bar{5}12$	22,2	14,2
$\bar{2}04$	110,9	115,2	$\bar{6}02$	129,8	130,1	$\bar{5}13$	27,2	23,9
205	86,	84,6	$\bar{6}03$	77,6	66,9	$\bar{5}14$	50,4	-45,8
$\bar{2}05$	22,3	13,3	$\bar{6}04$	37,1	38,2	020	40,2	-41,3
$\bar{2}06$	134,2	142,8	605	99,8	70,7	021	12,38	-11,0
207	41,4	28,7	$\bar{6}05$	55,5	46,7	022	75,2	80,7
$\bar{2}07$	147,8	163,8	606	99,2	87,7	023	63,7	-66,2
208	132,8	117,6	$\bar{6}06$	106,7	91,7	024	8,2	0,4
$\bar{2}08$	72,1	84,0	608	86,2	71,9	025	16,5	16,0
209	25,5	14,8	609	99,8	77,7	026	24,7	24,9
2010	32,9	35,5	$\bar{6}09$	79,8	69,9	027	36,3	-42,6
$\bar{2}010$	123,4	114,3	800	31,9	31,2	220	60,6	49,2
2011	90,2	95,1	801	56,3	50,9	221	41,1	-40,0
$\bar{2}011$	46,8	50,7	$\bar{8}01$	90,2	66,6	$\bar{2}21$	49,3	-50,3
2012	106,2	100,9	802	106,7	91,9	$\bar{2}22$	52,3	44,4
2013	27,6	14,1	$\bar{8}02$	108,5	91,1	223	41,7	31,1
$\bar{2}013$	25,5	22,8	805	39,3	22,2	$\bar{2}23$	15,4	-11,8
2014	58,5	57,7	$\bar{8}05$	77,7	62,1	$\bar{2}24$	33,7	-26,0
$\bar{2}014$	110,8	94,7	$\bar{8}06$	31,9	34,4	225	48,4	-57,6
2015	62,7	51,9	$\bar{8}08$	97,8	85,8	$\bar{2}25$	39,6	19,4
$\bar{2}015$	53,2	33,3	809	89,3	59,4	226	68,7	70,2
$\bar{2}016$	36,9	45,3	8010	88,8	78,9	$\bar{2}26$	44,6	41,6
$\bar{2}017$	78,2	60,6	$\bar{8}010$	35,5	52,1	$\bar{2}27$	66,2	-75,9
2018	97,8	70,5	110	39,4	33,8	228	35,8	-33,7
400	51,0	51,6	111	38,3	35,0	$\bar{2}28$	39,1	33,9
401	116,1	113,8	$\bar{1}11$	21,0	-15,0	$\bar{2}29$	34,2	25,5
$\bar{4}01$	52,2	-52,8	112	86,4	-83,9	$\bar{2}210$	36,2	-27,7
402	41,4	47,4	$\bar{1}12$	53,8	-58,8	$\bar{2}212$	41,2	49,0
$\bar{4}02$	145,7	149,5	113	52,4	46,0	$\bar{2}213$	30,8	-24,8
403	24,4	16,5	$\bar{1}13$	71,6	80,2	420	25,6	26,7
$\bar{4}03$	141,2	129,6	114	11,8	7,0	421	58,4	-56,4
404	154,0	144,7	$\bar{1}14$	24,8	-24,2	$\bar{4}21$	33,4	20,8
$\bar{4}04$	48,9	45,6	$\bar{1}15$	17,5	-12,2	422	23,1	24,3
405	114,8	96,9	116	47,0	-33,1	$\bar{4}23$	39,3	-37,2

Таблица 2 (продолжение)

<i>hkl</i>	F_g	$F_{\text{тегр.}}$	<i>hkl</i>	F_g	$F_{\text{тегр.}}$	<i>hkl</i>	F_g	$F_{\text{тегр.}}$
424	50,3	47,8	262	44,6	45,7	1312	72,5	91,5
130	14,2	-7,1	263	96,0	85,0	1313	97,2	89,3
131	30,9	34,9	263	124,1	113,7	1313	86,0	98,7
131	146,5	155,8	264	192,8	158,3	330	145,0	93,3
132	106,7	84,4	264	46,6	49,5	331	67,1	57,5
132	160,7	160,4	265	40,0	32,6	331	228,0	197,7
133	129,2	117,3	265	21,2	11,4	332	77,3	63,7
133	169,5	144,5	266	122,1	141,6	332	143,9	100,4
134	28,9	9,1	267	45,3	36,7	333	125,8	116,7
134	107,1	81,3	267	113,9	98,8	333	67,2	59,5
135	150,8	150,1	268	61,3	72,7	334	20,6	-9,8
135	198,8	193,2	268	69,2	71,3	334	68,9	62,5
243	56,6	-61,8	269	28,6	30,2	335	31,0	27,1
244	24,3	-16,4	269	32,7	37,9	335	135,9	121,0
244	30,2	31,5	2610	36,8	41,3	336	120,0	101,8
246	37,7	37,7	2610	70,2	74,8	337	100,1	107,1
247	29,9	-30,4	2611	61,1	59,7	337	12,2	21,7
150	23,5	25,0	2611	36,0	43,4	338	93,8	98,6
151	31,8	32,1	2612	81,9	104,9	339	79,0	93,8
151	18,3	-14,5	2612	31,0	24,4	339	100,8	108,7
152	49,5	-65,9	170	28,4	20,7	3310	83,3	89,6
152	37,7	-44,1	172	46,0	-47,8	3311	24,8	42,3
153	32,0	30,7	172	35,2	-41,0	3311	78,2	92,1
153	49,6	57,5	173	27,1	27,7	3312	81,0	91,7
154	20,9	12,8	173	47,2	50,4	3313	38,5	56,9
156	30,3	-33,9	371	36,9	44,1	530	116,7	100,5
157	28,9	29,4	372	29,1	-32,8	531	63,8	66,1
157	19,7	3,7	373	36,8	40,0	531	115,8	101,3
351	44,7	45,1	374	28,8	-32,8	532	56,2	42,5
351	8,3	-26,2	081	21,6	-26,8	533	134,8	131,6
352	35,8	-39,7	082	42,1	27,3	533	27,6	38,8
353	48,8	52,9	084	28,7	-19,7	534	59,7	51,9
354	34,8	-39,1	086	53,2	51,9	534	77,7	66,6
356	19,1	11,5	087	39,9	-44,8	535	72,5	74,1
357	20,0	22,7	089	30,8	26,6	536	40,3	31,7
358	25,2	-33,1	281	35,5	-38,4	537	86,0	85,1
060	200,2	198,1	281	25,3	17,6	537	86,0	92,4
061	103,8	95,8	282	44,5	43,1	538	17,6	7,4
062	59,4	60,2	282	29,2	21,9	538	111,6	109,8
063	68,4	63,2	283	36,0	-46,4	539	45,8	40,2
064	115,8	115,9	191	41,5	41,7	539	39,8	63,6
067	111,9	96,3	191	102,1	96,3	5310	73,6	66,0
068	98,5	112,0	192	93,5	68,1	5311	62,8	78,7
0610	76,7	88,5	136	160,0	165,5	5311	67,8	87,4
0611	85,0	95,2	136	106,1	86,6	5312	36,4	39,4
0612	37,9	43,7	137	66,7	75,3	730	84,7	54,7
0613	6,8	-5,7	138	44,2	31,9	731	56,1	57,5
0614	57,4	61,5	139	108,7	116,7	733	91,8	82,2
0615	54,5	30,9	139	150,0	115,6	733	87,4	73,3
260	195,8	157,0	1310	39,9	42,5	734	94,1	83,9
261	165,0	126,7	1310	20,7	12,3	734	103,7	71,0
261	49,3	-47,9	1311	39,1	38,9	735	63,7	45,6
262	57,2	45,5	1312	41,2	26,9	735	50,0	54,8

Таблица 2 (окончание)

hkl	F_g	$F_{\text{тетр.}}$	hkl	F_g	$F_{\text{тетр.}}$	hkl	F_g	$F_{\text{тетр.}}$
$\bar{7}36$	50,5	32,3	$\bar{1}93$	74,3	67,8	396	97,4	78,3
737	63,7	71,6	194	58,8	39,8	397	88,0	79,4
$\bar{7}37$	107,1	98,8	195	112,8	96,6	$\bar{3}88$	84,4	67,7
$\bar{7}38$	58,1	49,0	$\bar{1}95$	131,7	132,5	389	76,7	80,2
040	62,9	53,5	196	126,6	108,3	$\bar{3}89$	70,6	87,1
041	48,4	-47,3	$\bar{1}96$	71,6	57,3	3810	79,7	69,0
042	31,8	26,6	197	72,9	60,6	$\bar{3}811$	58,8	71,3
043	37,1	16,3	$\bar{1}98$	41,8	29,5	3812	86,2	76,9
044	48,4	-28,4	199	99,4	86,8	0102	42,8	38,4
045	13,4	-19,1	$\bar{1}99$	89,0	86,0	0103	29,7	-28,9
046	79,5	70,9	1910	32,6	36,9	0120	139,2	138,9
047	55,5	-54,0	$\bar{1}911$	27,3	37,5	0121	42,0	39,2
048	10,4	-7,2	$\bar{1}912$	88,7	72,2	0122	25,7	22,6
049	39,0	34,6	$\bar{1}913$	80,2	79,3	0123	71,8	65,2
0411	39,0	-44,0	390	85,3	62,9	0124	63,6	65,9
0412	32,0	36,7	391	70,6	34,1	0126	40,0	43,8
240	13,8	-9,5	$\bar{3}91$	135,0	131,5	0127	60,5	54,3
241	45,7	-48,1	392	68,1	48,2	0128	64,6	65,7
$\bar{2}41$	26,3	23,2	$\bar{3}92$	74,7	57,8	0129	36,9	36,4
242	58,2	61,4	393	100,7	91,4	01210	52,3	60,3
$\bar{2}42$	31,8	26,7	$\bar{3}94$	62,0	47,6	01211	70,8	56,5
$\bar{1}92$	122,1	101,3	$\bar{3}95$	89,2	85,0	01212	60,5	54,6
193	82,7	72,6						

Форма тетраэдров в структуре исследуемого биотита искажена по сравнению с идеальной; они вытянуты вдоль оси C^* . Межатомные расстояния, образующие основания тетраэдров l_6 (2,687 Å), короче их боковых ребер l_b (2,753 Å). Наклон тетраэдров не наблюдается, хотя поверхность их оснований и не является вполне плоской, так как Z -координата атома O_1 на 0,06 Å превышает уровень двух остальных базальных атомов кислорода, образующих основания тетраэдра.

Тетраэдрический катион не находится в центре тетраэдра, а заметно смещен к его основанию. В результате межатомное расстояние Si-базальные кислороды ($d_{\text{тетр.}}^b$) в среднем на 0,05 Å короче расстояния Si-вершинные кислороды (d_i^v). Такое положение тетраэдрического катиона связано, по-видимому, с повышенным содержанием Al в тетраэдрах. Отрицательный заряд, обусловленный замещением Si на Al, лишь частично нейтрализуется межслоевым катионом; оставшая часть заряда (0,29 на половину ячейки) компенсируется положительным зарядом октаэдрической сетки. Другими словами, вершинные кислороды тетраэдров удовлетворяют большую часть своих валентностей за счет октаэдрических катионов; связь этих кислородов с тетраэдрическим катионом естественно ослабляется, в результате чего увеличивается межатомное расстояние $d_{\text{тетр.}}^b$, и тетраэдрический катион оказывается приближен к основанию тетраэдров.

Однако, несмотря на отклонение тетраэдрического катиона от геометрического центра тетраэдров, среднее значение расстояния Si, Al—O= $d_{\text{тетр.}}^{\text{ср.}}$ = 1,655 Å, практически совпадает с рассчитанным средним расстоянием (Si, Al)—O для данного состава тетраэдров: $\text{Si}_{2,71}\text{Al}_{1,29}$ и Si—O = 1,62 Å, Al—O = 1,77 Å. Среднее значение угла O—Si—O в тетраэдрах равно 119°30'. Наличие заметных отклонений углов от среднего значения связано с положением кислорода O_1 , который оказался припод-

Таблица 3

Межатомные расстояния и углы связей атомов в структуре железистого биотита: $\sigma = 0,015 \text{ \AA}$

Si — O ₁	1,674 А	Fe ₁ — O _{3a}	2,074 А
Si — O _{2a}	1,642	Fe ₁ — OH _d	2,075
Si — O _{2f}	1,645	Ср.	2,075
Si — O ₃	1,700	O _{3a} — O _{3b}	3,119 А
Ср.	1,665	O _{3a} — OH _c	3,088
		Ср.	3,098
O ₁ — O _{2a}	2,688 А	O _{3b} — O _{3d}	2,733 А
O ₁ — O _{2f}	2,688	O _{3a} — OH _d	2,769
O _{2a} — O _{2f}	2,684	Ср.	2,757
O ₁ — O ₃	2,794	Fe ₂ — O _{3a}	2,063 А
O _{2a} — O ₃	2,737	Fe ₂ — O _{3f}	2,088
O _{2f} — O ₃	2,729	Fe ₂ — OH _a	2,078
Ср.	2,720	Ср.	2,076
O ₁ — Si — O _{2a}	108°18'	O _{3a} — O _{3f}	3,096
O ₁ — Si — O _{2f}	108°8'	O _{3a} — OH _a	3,119
O _{2a} — Si — O _{2f}	109°29'	O _{3f} — OH _a	3,092
O _{2a} — Si — O ₃	109°56'	Ср.	3,102
O _{2f} — Si — O ₃	109°24'	O _{3a} — O _{3c}	2,2733 А
Ср.	109°30'	O _{3a} — O _{3h}	2,760
		O _{3h} — OH _a	2,769
		OH _a — OH _b	2,764
		Ср.	2,754
K — O _{1c}	3,100 А		
K — O _{2a}	3,153		
Ср.	3,135		
K — O _{2t}	3,206 А		
K — O _{1c}	3,186		
Ср.	3,192		

Примечание. Индексы *a, f, c* и т. д. определяют последовательность, в которой эквивалентные точки приведены в International Tables for x-ray Crystallography (1952 г.).

нятым над остальными двумя, образующими крышки тетраэдров. Такого рода искажения тетраэдров наблюдались также в структурах флогопита (Звягин, Мищенко, 1962) и ксантофиллита (Takenchi, 1966), хотя причина гофрированной поверхности оснований тетраэдров пока не ясна.

Анализ октаэдрической сетки показывает, что она сильно сплющена. Ее высота $h_0 = 2,10 \text{ \AA}$ даже меньше высоты Mg-октаэдров ($h_0 = 2,12 \text{ \AA}$), несмотря на то, что ионный радиус катионов Fe^{2+} больше, чем у катионов Mg. В результате указанной деформации октаэдры фактически превращаются в антипризмы, у которых расстояния *u* между атомами, образующими крышки этих антипризм ($u_{\text{ср.}} = 3,10 \text{ \AA}$), существенно боль-

ше расстояний S между атомами, образующими их боковые зигзагообразные ребра ($S=2,76 \text{ \AA}$). Среднее межатомное расстояние октаэдрический катион-кислород $d_{\text{окт}}^{\text{ср.}}$ для двух независимых октаэдров равно 2,075 и 2,076 $\text{\AA}$ соответственно, что свидетельствует о статическом характере заселения октаэдрических положений катионами разного типа. Аналогичный результат был получен в процессе уточнения методом наименьших квадратов при вариации катионного состава для каждого из двух независимых октаэдрических положений.

Следует отметить, что рассчитанное межатомное расстояние $d_{\text{окт}}$ для данного состава октаэдров (см. кристаллохимическую формулу исследуемого биотита) оказалось равно 2,08 $\text{\AA}$, что в пределах ошибки совпадает со значением $d_{\text{ок}}$, найденным экспериментально. Расчет $d_{\text{ок}}$ проводился на том основании, что каждый данный i -катион характеризуется постоянным значением межатомного расстояния катион-кислород и его вклад в среднее межатомное расстояние $d_{\text{ок}}$ пропорционален содержанию этого катиона в октаэдрах.

На основании полученных экспериментальных данных о структуре высокожелезистого биотита можно сделать вывод, что основные структурные особенности этого минерала определяются составом октаэдрических катионов. Действительно, заселение октаэдров крупными катионами Fe^{2+} приводит к значительному увеличению размеров октаэдрической сетки. Из-за сравнительно небольших размеров тетраэдрической сетки при образовании слоев происходит сильное сжатие октаэдров и увеличение взаимного отталкивания октаэдрических катионов. В этих условиях K^+ не в состоянии преодолеть отталкивание октаэдрических катионов и создать октаэдрическое окружение за счет приближения к себе базальных кислородов. Следовательно, влияние межслоевых катионов на размеры ячеек слюд и на всю структуру в целом в определенных условиях может быть гораздо более ограниченным, чем предполагалось Радословичем (Radoslovich, Norrish, 1962).

СПОСОБЫ ПОСТРОЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЛЮД И НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ

Поскольку полный структурный анализ минералов является весьма трудоемкой операцией, то большое значение приобретает исследование возможности определения структурной модели минерала, близкой к реальной структуре, по данным химического анализа и параметрам ячейки. Изложенные в работе одного из авторов (см. статью Дрица в настоящем сборнике) соображения о закономерностях строения триоктаэдрических слюд позволяют обсудить вопрос о способах расчета моделей структур биотитов.

Для получения более объективной и в достаточной степени точной информации о реальном строении биотитов наиболее целесообразно, по-видимому, строить одномерные синтезы Фурье. Примером успешного применения таких синтезов для определения z -координат атомов биотитов является работа Францини и Чиаффино (Franzini, Schiaffino, 1963). Схема расчета межатомных расстояний в структурах триоктаэдрических слюд может быть следующей:

1) из данных химического анализа и z -координат атомов определяются значения $d_i^{\text{ср.}}$, $l_{\text{ср.}}$, h_T , d_i^e , $h_{\text{окт}}$, η ;

2) на основании этих величин вычисляются:

$$d_{\text{тетр.}}^e = \frac{4d_{\text{тетр.}}^{\text{ср.}} - d_i^e}{3}, \quad l_e = \sqrt{3} [d_{\text{тетр.}}^{(6)2} - (h_{\text{тетр.}} - d_{\text{тетр.}}^e)^2]^{1/2},$$

$$l_b = 2l_{cp} - l_6, \quad b_{тетр} = 2\sqrt{3} l_6; \quad r = \frac{1}{6} [\sqrt{3} b_3 - (b_{тетр}^2 - b_3^2)^{1/2}],$$

$$R_{K-O} = \left(r^2 + \frac{\eta^2}{4} \right)^{1/2}; \quad u = \frac{b_3}{3}; \quad d_0 = \left(\frac{b_3^2}{27} + \frac{h_0^2}{4} \right)^{1/2}; \quad S = \left(4d_0^2 - \frac{b_3^2}{9} \right)^{1/2}.$$

В табл. 4 приведены полученные таким образом межатомные расстояния железистого биотита, которые практически совпадают с найденными экспериментально (см. табл. 3). Аналогично были рассчитаны межатомные расстояния для двух образцов Францини и Чиаффино (Franzini, Schiaffino, 1963). Общий характер искажения структур этих биотитов находится в полном соответствии с искажениями, установленными для высокожелезистого биотита (тетраэдры вытянуты и тетраэдрические катионы приближены к их основаниям, угол α относительно al , а расстояния К—О относительно велико и т. п.). Однако полученные данные и, в частности, значение R_{K-O} , $b_{тетр}$ весьма заметно отличаются от аналогичных величин, определенных для этих образцов Францини и Чиаффино (Franzini, Schiaffino, 1963), которые не учитывали искажения формы тетраэдров и полагали, что расстояние К—О для биотитов постоянно и равно 2,95 Å.

При отсутствии данных о z -координатах атомов для расчета моделей риктоэдрических слюд можно использовать выражение $b_{тетр} = 9,347 - 0,117 y$ (1), где y определяется составом тетраэдров $Si_{3-y}Al_{1+y}$ (см. главу Дрица в настоящем сборнике). Последовательность вычислений в том случае следующая.

1) на основании данных химического анализа и формулы (1) определяются: d_i^{cp} , l_{cp} , d_0 , $b_{тетр}$;

$$2) \text{ вычисляются } l_6 = \frac{b_{тетр}}{2\sqrt{3}}; \quad l_8 = 2l_{cp} - l_6; \quad h_{тетр} = \left(l_8^2 - \frac{l_6^2}{3} \right)^{1/2},$$

3) решается система уравнений

$$\left. \begin{aligned} (h_{тетр} - d_i^e)^2 &= d_{тетр}^{(6)^2} - \frac{l_6^2}{3} \\ 4d_{тетр}^{cp} &= 3d_{тетр}^{(6)} + d_{тетр}^e \end{aligned} \right\}$$

и находятся $d_{тетр}^{(6)}$ и $d_{тетр}^e$;

4) вычисляются $h_{ок}$, u , S , η и R_{K-O} .

Применение данного способа расчета к определению перечисленных выше структур также дало хорошие результаты (табл. 4). Для сравнения в табл. 4 приведены данные, полученные по методу Г. Донней и др. (Donnay et al., 1964), которые приводят к значительно худшему соответствию с экспериментально найденными значениями z -координат и межатомных расстояний.

Наконец, в случае синтетических слюд, у которых в октаэдрах находятся только двухвалентные катионы, для определения высоты межслоевого промежутка можно воспользоваться величиной $V = ab\eta = 173 \text{ Å}^3$ (см. статью Дрица в настоящем сборнике). При известном химическом составе нетрудно далее вычислить $h_{тетр} = d(001) - \eta - h_{окт}$. Решение системы уравнений

$$2l_{cp} = l_8 + l_6,$$

$$h_{тетр}^2 = l_8^2 - \frac{l_6^2}{3}$$

позволяет найти величины l_6 и l_8 , знание которых достаточно для

Таблица 4

Основные характеристики моделей структур некоторых природных и синтетических триоктаэдрических слюдов, полученные разными методами

Образец	Способ расчета	V_T	α	d_t^{cp}	d_t^o	d_t^b	l_6	l_8	l_{cp}	d_o	u	s	η	R_{K-O}
Железистый биотит	I	9,314	1°	1,668	1,657	1,700	2,689	2,757	2,723	2,077	3,104	2,761	3,36	3,14
	II	9,313	1°	1,668	1,658	1,698	2,689	2,759	2,724	2,080	3,104	2,762	3,35	3,13
	III	9,430	9°6'	1,668	1,668	1,668	2,723	2,723	2,723	2,080	3,104	2,76	3,44	2,98
Биотит № 3 (Franzini, Schiaffino, 1963)	I	9,304	5°36'	1,669	1,661	1,693	2,686	2,764	2,725	2,078	3,087	2,783	3,37	3,03
	II	9,311	6°	1,669	1,662	1,690	2,688	2,762	2,725	2,08	3,087	2,796	3,36	3,02
	III	9,439	11°6'	1,669	1,669	1,669	2,725	2,725	2,725	2,088	3,087	2,796	3,48	2,95
Биотит № 2 (Franzini, Schiaffino, 1963) Аннит (Wones, 1963) Биотит Fe Fe + Mg = 0,55 (Wones, 1963)	I	9,294	5°	1,668	1,659	1,695	2,683	2,765	2,724	2,078	3,087	2,784	3,36	3,04
	IV	9,347	0°	1,658	1,653	1,671	2,698	2,718	2,707	2,12	3,134	2,885	3,427	3,18
	IV	9,347	6°36'	1,658	1,653	1,671	2,698	2,718	2,707	2,10	3,095	2,842	3,477	3,05
Флогопит (Wones, 1963)	IV	9,347	10°12'	1,658	1,653	1,671	2,698	2,718	2,707	2,08	3,07	2,807	3,527	2,97

Примечание: Обозначения способов расчета следующие: I — по известным Z-координатам атомов, II — на основании определения, III — по методу G. Donnay, J. Donnay, Takeda (1964), IV — на основании значения V_η для слюдов, имеющих в октаэдрах только R^{2+} .

вычисления всех других межатомных расстояний по приведенным выше формулам.

Таким методом были рассчитаны координаты атомов и межатомные расстояния ряда синтетических слюд от аннита до флогопита, полученных в лабораторных условиях Уонсом (Wones, 1963). При этом оказалось, что для аннита $\alpha=0$ и $b_{\text{тетр.}}=b_s$. Этот результат не является неожиданным, поскольку уже в железистом биотите, в октаэдрах которого только около 75% позиций занято Fe^{2+} , катионы К не в состоянии повернуть тетраэдры на сколько-нибудь значительный угол. В структуре аннита все октаэдрические позиции заняты катионами Fe^{2+} и естественно ожидать, что в этих условиях катионы К тем более не могут приблизить к себе базальные кислороды и тем самым исказить гексагональный мотив строения тетраэдрических сеток. Длина связи К—О в структуре аннита оказалась равной 3,18 Å.

Второй важный вывод, который следует из анализа результатов расчета межатомных расстояний упомянутой выше серии образцов, состоит в том, что характер искажений тетраэдров остается практически постоянным при изменении состава октаэдров и параметров ячейки. Другими словами, форма тетраэдров в первую очередь определяется степенью замещения в них Si на Al и характером распределения этого замещения. Отсюда следует, что величина $b_{\text{тетр.}}$ зависит главным образом от содержания $\text{Al}_{\text{тетр.}}$ и является постоянной при данном составе тетраэдров.

Значения $b_{\text{тетр.}}$, α и межатомные расстояния, рассчитанные для синтетических аннита, биотита и флогопита, приведены в табл. 4.

ЛИТЕРАТУРА

- Звягин Б. Б., Мищенко К. С. 1962. Электронографические данные о структуре флогопит—биотита.— Кристаллография, 7, № 4.
- Гавилишин В. И., Тепикин В. Е. 1965. Минералогия биотитов.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 18.
- Donnay G., Donnay J. D. H., Takeda H. 1964. Trioctahedral onelayer micas. II. Prediction of the structure from composition and cell dimensions.— Acta Cryst., 77.
- Donnay G., Morimo N., Takeda H., Donnay J. D. H. 1964. Trioctahedral one-layer micas. I. Crystal structure of a synthetic iron mica.— Acta Cryst., 17.
- Franzini M., Schiaffino L. 1963. On the crystal structure of biotites.— Zs. für Krist. 119.
- Radoslovich E. W., Norrish K. 1962. The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates in some structural considerations.— Am. Miner., 47.
- Steinfink H. 1962. Crystal structure of a trioctahedral mica phlogopite.— Am. Miner., 47.
- Takeuchi Y. 1966. Structures of brittle micas.— Clays and clay minerals, 25.
- Wones D. R. 1963. Physical properties of synthetic biotites on the join phlogopite-annite.— Am. Miner., 48.

ДИНАМИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИТА В ЭПИГЕНЕЗЕ

В. И. МУРАВЬЕВ, А. Л. САЛЫНЬ

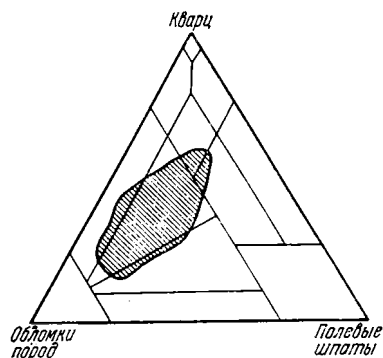
Постановка вопроса

Общая направленность изменения слоистых силикатов в разрезе осадочных толщ при их эпигенетическом преобразовании рассмотрена в большом количестве работ. Различными авторами установлена трансформация слюд с образованием большой гаммы различных глинистых минералов, показано влияние условий образования и переработки на характер новообразованной ассоциации глин и изменение структуры глинистых минералов (Коссовская и др., 1963а; Викулова, Звягин, 1965). Большое внимание, уделяемое истории слоистых силикатов, определяется их высокой лабильностью, способностью весьма чутко реагировать на проявление внешних факторов и отражать в деталях своей структурной характеристики не только особенности исходного состава, но и динамику изменения среды их существования в толще осадочных пород (Коссовская и др., 1963б).

Однако, если пестрота фациальных обстановок осадконакопления и энергичное внутрислойное растворение минерального вещества на ранних стадиях эпигенеза приводят к появлению широкого спектра новых минералов со слоистой структурой, то прогрессивное погружение, увеличение температуры и давления как бы последовательно выводят из баланса минерального вещества нестойкие глинистые минералы, упрощает ассоциацию, сводя ее к двум-трем минеральным видам. В пределе, в конце стадии глубинного эпигенеза и в метагенезе собственно глинистые минералы практически исчезают (за исключением каолинита) и заменяются хлорит-мусковитовой ассоциацией, развитой как в поровом пространстве песчано-алевритовых пород, так и в основной массе аргиллитов.

Оптические исследования различных типов глубоко измененных (но не метаморфических) пород показывают, что в тех нижних зонах разрезов, где хлорит-мусковитовая ассоциация минералов получила уже самое широкое распространение, типы хлоритов в различных участках разреза неидентичны. Конечно, различная природа хлоритов может быть обусловлена большим количеством факторов и в первую очередь химизмом и петрографическим составом исходного минерального вещества, и для выявления зональной специфики хлоритов, связанной с изменением температур и давлений, был естественно необходим достаточно мощный и вместе с этим однородный по петрографическому составу разрез. Этим требованиям отвечает изученный нами каратауский комплекс Мангышлака, охватывающий интервал разреза от перми до верхнего триаса включительно.

Пермо-триасовые отложения горного Мангышлака представляют довольно мощную (до 6000 м) толщу преимущественно обломочных пород.



Фиг. 1. Диаграмма состава пород

Состав обломочного материала в пределах всего разреза пермо-триаса соответствует литокластическим кварцевым грауваккам (фиг. 1), формирование которых происходило в прибрежно-морских и лагунных обстановках в условиях аридного климата. Вся толща интенсивно дислоцирована и претерпела довольно значительные эпигенетические изменения от глубинного эпигенеза в верхах разреза до метagenеза в низах его.

В настоящей работе мы не останавливаемся на стратиграфии и тектонической характеристике горного Мангышлака, поскольку эти вопросы достаточно детально рассмотрены в работах А. Е. Шлезингера (1965) и М. М. Мстиславского (1966).

Мы рассмотрим основные результаты исследований тонких фракций пород, выделенных из искусственно измельченных образцов и исследованных как обычными петрографическими, так и химическими и рентгеновскими методами. Постоянство состава исходного минерального вещества определило и идентичность новообразованных минералов цемента песчано-алевритовых пород и основной массы аргиллитов. Качественный анализ позволяет установить в группе слоистых силикатов всех пород диоктаэдрическую гидрослюда и хлорит.

Во всех образцах хлориты характеризуются полупорядоченной структурой с одинаковым типом пакетов — σ_i или II *b*. Соотношения хлорита и слюды подвержены некоторым изменениям, что затрудняет расчет их структурных формул.

Методика расчетов

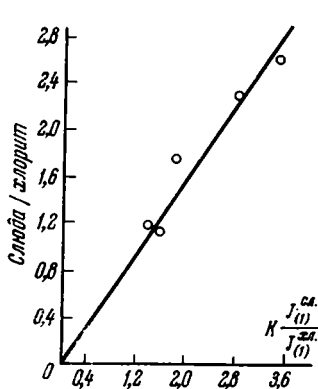
Нами была сделана попытка совместного использования данных химического и рентгеноструктурного анализов проб для расшифровки состава цементов песчаников и основной массы аргиллитов.

Первая фаза расчетов предусматривала исключение из баланса химического состава простых минеральных примесей — таких как кварц и альбит. Количество свободного кварца определялось непосредственно при выполнении химического анализа, а альбит исключался по Na.

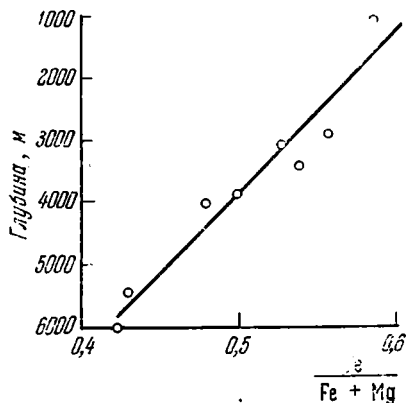
Определение типа мусковита и степени его гидратированности производилось по оптическим константам, замеренным на относительно крупных, доступных для исследования чешуйках. Характер мусковитов в пределах разреза остается достаточно постоянным. Колебания N_g находятся в пределах 1,588—1,596, $-2V=42-45^\circ$. Такая оптическая характеристика свойственна алюминиевым разностям мусковитов $2M_1$ с незначительным недостатком калия (0,7—0,9 на структурную формулу). Эти данные были положены в основу расчета количества мусковита. Однако оставшиеся компоненты содержали избыток SiO_2 , не позволявший производить прямой пересчет на формулу хлорита.

Для определения количеств SiO_2 в хлоритах было проведено прецизионное измерение в них $d_{(001)}$ по нескольким порядкам отражений, связанное строгим отношением с количеством Al в тетраэдрическом слое¹. Прецизионное измерение $d_{(001)}$ проводилось на дифрактометре

¹ См. методику в книге «Рентгеновские методы исследования и структура глинистых минералов», 1965.



Фиг. 2. График корреляционной зависимости между отношением количеств слюды и хлорита и отношением интенсивностей их базальных рефлексов



Фиг. 3. Изменение магнезиальности хлоритов с глубиной

ДРОН-1. Интенсивность каждого базального рефлекса определяли по числу импульсов за единицу времени через интервал в $0,01^\circ 2\theta$ с регистрацией на цифропечатающем устройстве. Наибольшему значению интенсивности соответствовало положение максимума отраженного рефлекса. С целью автоматизации этого процесса в приборе проведены некоторые изменения. В блоке дискриминатора устанавливался начальный порог дискриминации и ширина окна в соответствии с исследуемыми образцами (в нашем случае начальный порог дискриминации составлял 20в при ширине окна 10в). Делитель дискриминатора на данный рабочий режим отсоединялся и заменялся эквивалентным. Это позволило использовать коммутатор делителя (на 100 положений) совместно с блоками сканирования и печати для одновременной регистрации как интенсивности, так и величины угла. Точность определения максимума интенсивности составляла $\pm 0,01^\circ 2\theta$. На основании полученных данных рассчитывалась кристаллохимическая формула хлоритов. Параллельно измерялись интенсивности базальных рефлексов разных порядков, отношения которых позволили определить содержание Fe в октаэдрических слоях хлоритов¹.

Кроме того, проверка правильности полученных результатов производилась по корреляции соотношений мусковита и хлорита. Относительные содержания этих минералов были получены как непосредственным расчетом баланса химических компонентов, так и на основании соотношения интенсивности базальных рефлексов хлорита и мусковита (фиг. 2).

Результаты исследований

Анализ химического состава тонких фракций (табл. 1) и рентгеноструктурных данных позволил рассчитать структурные формулы хлоритов и соотношения хлорита и мусковита в исследованных образцах. Ряд образцов, выбранных по возрастанию глубины их залегания, приводится в табл. 2. Расчетные данные позволили составить отношение $Fe / (Fe + Mg)$ и показать закономерное увеличение магнезиальности хлорита с глубиной (фиг. 3). Однако эта закономерность прослеживается лишь для образцов, находящихся в «обычном» для всей каратауской толщи положе-

¹ См. сноску на предыдущей странице.

Таблица 1

Химический состав (в %) фракций меньше 0,001 мм

Компоненты	223	111	97	87	84	78	62	54	32	147	166
SiO ₂	39,60	40,66	26,40	41,67	42,26	41,53	41,93	35,35	42,17	43,23	47,15
TiO ₂	0,84	1,25	0,52	0,58	0,81	0,74	0,85	0,61	0,65	0,95	0,84
Al ₂ O ₃	25,14	24,86	20,59	23,56	24,00	23,64	23,69	26,94	24,34	22,04	27,34
Fe ₂ O ₃	3,06	2,86	3,03	5,03	3,03	2,02	0,44	2,44	1,00	2,46	2,11
FeO	4,10	3,60	11,20	6,02	4,84	5,08	6,80	5,20	3,50	6,36	0,20
MgO	2,61	5,40	11,85	4,56	3,71	3,46	3,99	4,35	5,15	6,27	0,99
MnO	0,04	0,01	0,36	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05	0,08	0,05	—
Na ₂ O	0,85	0,35	1,04	0,86	0,59	0,56	0,92	1,43	0,92	1,23	0,93
CaO	0,38	0,47	0,49	0,38	0,32	0,38	0,35	0,44	0,38	0,38	0,38
K ₂ O	3,55	5,12	0,83	3,92	5,20	5,00	4,38	3,65	3,22	4,15	7,12
H ₂ O ⁺	8,71	6,53	9,50	7,08	6,08	5,31	5,76	5,35	6,49	6,22	4,45
H ₂ O ⁻	1,43	1,95	0,20	2,36	1,64	1,70	1,54	1,21	3,19	1,61	0,79
CO ₂	—	—	—	—	—	0,08	0,24	—	0,02	—	—
P ₂ O ₅	0,11	0,09	—	—	—	—	—	0,11	0,09	—	0,05
C	1,43	1,95	0,14	0,29	0,43	0,01	0,14	0,58	0,08	0,31	0,30
Кварц	7,63	5,25	14,83	3,65	6,85	9,85	9,22	11,82	8,28	4,58	7,37
Сумма	99,48	100,35	99,95	100,03	99,82	99,43	100,41	99,53	99,56	99,84	100,02

Таблица 2

Структурные формулы хлоритов

№ обр.	Глубина от кровли тринаса (м)	Структурная формула хлорита	$\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}}$
223	1000	$(\text{Mg}_{1,45}\text{Fe}_{1,27}^{\prime\prime}\text{Fe}_{0,84}^{\prime\prime\prime}\text{Al}_{1,84}) (\text{Si}_{2,54}\text{Al}_{1,46}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	0,59
111	2300	$(\text{Mg}_{3,52}\text{Fe}_{1,31}^{\prime\prime}\text{Fe}_{0,90}^{\prime\prime\prime}\text{Al}_{0,26}) (\text{Si}_{2,78}\text{Al}_{1,22}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	0,39
97	2800	$(\text{Mg}_{2,56}\text{Fe}_{1,46}^{\prime\prime}\text{Fe}_{0,35}^{\prime\prime\prime}\text{Al}_{1,32}) (\text{Si}_{2,48}\text{Al}_{1,52}) \text{O}_{10} (\text{OH})_{7,96}$	0,41
87	3000	$(\text{Mg}_{2,09}\text{Fe}_{1,56}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1,15}^{\prime\prime\prime}\text{Al}_{0,88}) (\text{Si}_{2,63}\text{Al}_{1,37}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	0,56
84	3100	$(\text{Mg}_{2,14}\text{Fe}_{1,56}^{\prime\prime}\text{Fe}_{0,93}^{\prime\prime\prime}\text{Al}_{1,11}) (\text{Si}_{2,64}\text{Al}_{1,36}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	0,54
78	3400	$(\text{Mg}_{2,54}\text{Fe}_{2,10}^{\prime\prime}\text{Fe}_{0,77}^{\prime\prime\prime}\text{Al}_{0,55}) (\text{Si}_{2,72}\text{Al}_{1,28}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	0,53
62	3900	$(\text{Mg}_{2,52}\text{Fe}_{2,42}^{\prime\prime}\text{Fe}_{0,15}^{\prime\prime\prime}\text{Al}_{1,01}) (\text{Si}_{2,67}\text{Al}_{1,33}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	0,50
54	4000	$(\text{Mg}_{2,17}\text{Fe}_{1,44}^{\prime\prime}\text{Fe}_{0,60}^{\prime\prime\prime}\text{Al}_{1,53}) (\text{Si}_{2,81}\text{Al}_{1,39}) \text{O}_{11,12} (\text{OH})_{6,88}$	0,48
32	4500	$(\text{Mg}_{3,05}\text{Fe}_{1,17}^{\prime\prime}\text{Fe}_{0,29}^{\prime\prime\prime}\text{Al}_{1,35}) (\text{Si}_{2,64}\text{Al}_{1,36}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	0,32
147	5400	$(\text{Mg}_{2,85}\text{Fe}_{1,83}^{\prime\prime}\text{Fe}_{0,55}^{\prime\prime\prime}\text{Al}_{0,37}) (\text{Si}_{2,74}\text{Al}_{1,23}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	0,44
166	6000	$(\text{Mg}_{3,27}\text{Fe}_{0,39}^{\prime\prime}\text{Fe}_{2,02}^{\prime\prime\prime}) (\text{Si}_{2,62}\text{Al}_{1,33}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	0,42

нии. Те же образцы, которые были взяты из специфических участков (ядра нагнетания, жилки, окисленные зоны и т. п.) не укладываются на кривую графика. Так, обр. 32 представляет собой меденосный песчаник с обильными выделениями малахита. Если учесть, что первичная природа медного оруденения, характерная для каратауского комплекса, — сульфидная, а формирование малахита отражает приповерхностный процесс окисления и карбонатизации медных руд, становится понятной и повышенная магнизиальность содержащегося в этом образце хлорита. В зоне окисления сульфидных руд возникает серная кислота, способст-

Таблица 3

Соотношения хлорита и мусковита

Тип пород	№ обр.	Количество по расчетам химического состава (%)		Мусковит Хлорит
		Мусковит	Хлорит	
Песчано-алевритовые	223	41	27,4	1,5
	87	40,8	34	1,05
	62	44	26,4	1,74
	54	38,3	34,3	1,12
	32	35	26,6	1,35
	147	36,7	33,8	1,11
Аргиллиты	111	56,2	23,6	2,4
	97	10,8	64	0,17
	84	54	21	2,6
	78	52	20,6	2,52
	166	67	5	13,4

вующая разрушению и переработке менее стойких минералов. В первую очередь это относится к железистым формам хлорита. В этом же образце обнаружено и высокое содержание каолинита (до 10—15%) при фоновом его содержании 3—5%. Обр. 97 представляет карбонатно-хлоритовую бобовину в аргиллитах, сложенную исключительно новообразованными чешуйками хлорита в раскристаллизованной карбонатной массе. Обр. 111 взят из ядра килевидной складки и представляет плитчатые развальцованные сланцы с широко развитыми явлениями катаклаза обломочных зерен. В последних двух случаях степень эпигенетических изменений каждого конкретного участка выше, чем изменение пород данного стратиграфического уровня в целом. В соответствии с этим выше и магнезиальность принадлежащих им хлоритов.

Количественные соотношения мусковита и хлорита приведены в табл. 3. В таблице образцы сгруппированы по двум основным типам пород: аргиллиты и цементы песчаников и алевролитов. Обращает на себя внимание повсеместное, значительно более резкое преобладание мусковита в аргиллитах.

Обсуждение результатов

Общая тенденция возрастания доли хлорита в более грубообломочных породах согласуется с первичным химическим составом исходного минерального вещества пород. В общем случае практически единственным калий-содержащим новообразованным минералом во всем изученном разрезе является мусковит, а носителем калия в исходном материале — группа обломочных гидрослюд. Преобладание гидрослюд в тонких осадках целиком обусловило и более высокое содержание в них новообразованного мусковита.

Обратимся теперь к рассмотрению баланса железа и магния в процессе глубинной переработки обломочных компонентов пород. Развитие эпигенетического процесса во времени должно знаменовать в первую очередь необратимым расходом резерва $S_{орг}$, необратимым уменьшением количеств CO_2 , поступающих в сферу аутигенного минералообразования. Количество же Ca, Mg, Fe продолжает пополняться за счет продолжающегося разрушения слюд, некоторых нестойких хлоритов,

возможно, сохранившихся реликтов амфиболов и средних плагиоклазов. Во всяком случае, реликты этих минералов описаны также и в зонах глубинного эпигенеза (Коссовская, 1962; Копелиович, 1961). Конформация значительно форсирует этот процесс, но именно начинающаяся конформация приводит к скачкообразному возрастанию поступления новых компонентов — Si и Al. Итак, на фоне затухающего поступления в сферу аутигенного минералообразования CO_2 и уменьшающейся роли карбонатообразования, изменения относительных долей катионов Fe—Ca—Mg происходит возрастание доли новых активных компонентов аутигенного минералообразования Si и Al, и лишь после их появления и активного участия в балансе аутигенного минералообразования становится возможным процесс массового формирования алюмосиликатов. Покуда доля Fe в балансе аутигенного минералообразования еще высока (разложение темноцветных слюд, отчасти амфиболов, обломочного эпидота), происходит формирование относительно богатых железом хлоритов, которые являются как бы промежуточными, метастабильными аккумуляторами этого элемента, участвующими в дальнейшем его перераспределении. Быстрый расход резерва Fe из обломочных минералов и значительно более растянутое во времени растворение Mg-содержащих обломочных минералов обуславливают нарастание во времени относительных количеств Mg в балансе аутигенного минералообразования и последовательную трансформацию (перекристаллизацию), аутигенных хлоритов с включением все больших относительных количеств Mg.

Кроме того, малая подвижность Fe в слабокислых и нейтральных средах может приводить не только к перераспределению этого элемента и разубоживанию его относительной массы в общем балансе аутигенных минералов, но и к постоянному выводу его из сферы аутигенного минералообразования в форме гематита (или в частных случаях — пирита).

Возрастание магнезиальности хлоритов в относительно более погруженных зонах разреза было отмечено также Г. В. Карповой (Карпова, Лукин, 1967). Однако при рассмотрении собственно метаморфических пород некоторыми исследователями отмечается связь состава слоистых силикатов (темноцветных слюд, хлоритов) не с зоной метаморфизма, не с интенсивностью метаморфической переработки вещества, а с общим химизмом пород в целом. К такому выводу пришли Батлер (1967) и К. Б. Кепежинская (1965). По-видимому, это связано с тем обстоятельством, что собственно метаморфические породы представляют собой равновесные системы, в то время как эпигенетически измененные осадочные толщи даже на весьма поздних стадиях преобразования еще не могут рассматриваться как равновесные системы в строгом смысле.

Для эпигенетически преобразованных пород можно говорить лишь о равновесности компонентов, поступивших в баланс аутигенного минералообразования. Но как было показано выше, в сферу аутигенеза поступают непрерывно меняющиеся порции различных компонентов. Кроме того, нарастающее с глубиной уплотнение и цементация пород последовательно снижают их проницаемость, затрудняют активный водообмен и как бы закрепляют первичную пестроту в распределении различных типов и разностей соседних слоев осадочной толщи и даже соседних, но различных фрагментов пород в пределах одного пласта. Такая неоднородность отражена в резко различном соотношении мусковита и хлорита даже в близко расположенных, но различных по исходному составу пластах, вариациях в количестве аутигенного альбита, кварца и даже в некоторых различиях состава и свойств различных чешуек хлорита в разных участках одного образца пород. Нивелировка свойств каждой из минеральных групп в разрезе происходит постепенно. Так, если в верхних зонах рассматриваемого разреза (до 2,5—3 тыс. м) в каждом образце можно наблюдать набор хлоритовых чешуек, значительно отли-

чающихся по показателю преломления (1,630—1,670), то в низах разреза (5,5—6 тыс. м) такие различия соизмеримы с погрешностью измерений (1,604—1,610). Размер чешуек, их форма и характер окристаллизованности также меняются с глубиной. В верхних зонах разреза наблюдаются искривленные чешуйки хлоритов, представляющие собой либо псевдоморфозы по темноцветным слюдам, либо аллотигенные хлоритовые зерна. Хорошо ограненные пластинки новообразованного хлорита рассеяны в порах и имеют минимальные размеры (до 0,01 мм). По мере продвижения вниз по разрезу отмечается последовательное возрастание размера и улучшение огранки аутигенных хлоритовых зерен. В низах изученной толщи прихотливо изогнутые обломочные зерна хлорита (и псевдоморфозы по биотитам) заменяются четко ограненными пакетами крупночешуйчатого хлорита, появляются сегрегационные бобовины хлорит-кальцитового состава.

На фоне укрупнения размера частиц происходит последовательное снижение показателя преломления хлоритов, также иллюстрирующее возрастание их магнезиальности.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетлер Б. К. М. 1967. Состав слюд в метаморфических породах.— В кн.: Природа метаморфизма. М., изд-во «Мир».
- Викулова М. Ф., Звягин Б. Б. 1965. Влияние условий образования глинистых пород на развитие и изменение структурных особенностей глинистых минералов.— Сов. геология, № 5.
- Карпова Г. В., Лукин А. Е. 1967. Глинистые минералы каменноугольных отложений Днепровско-Донецкой впадины.— Литол. и полезные ископ., № 5.
- Кепежинская К. Б. 1965. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. М., изд-во «Наука».
- Копелиович А. В. 1961. Эпигенетическая альбитизация плагиоклазов в песчаниках древних толщ Приднестровья.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 36, вып. 3.
- Коссовская А. Г. 1962. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилуйской впадины и Западного Верхоянья.— Труды ГИН АН СССР, вып. 63.
- Коссовская А. Г., Дриц В. А., Александрова В. А. 1963а. К истории триоктаэдрических гидрослюд в терригенных породах.— Литол. и полезные ископ., № 2.
- Коссовская А. Г., Шутов В. Д., Дриц В. А. 1963б. Глинистые минералы — индикаторы глубинного изменения терригенных пород.— В кн.: Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований. М., Изд-во «Наука».
- Мстиславский М. М. 1966. О расчленении верхнетриасовых отложений Мангышлака на свиты.— Докл. АН СССР, 169, № 4.
- Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Под ред. Брауна, 1965. М., изд-во «Мир».
- Шлезингер А. Е. 1965. Структурное положение и развитие Мангышлакской системы дислокаций.— Труды ГИН АН СССР, вып. 132.

ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛОВ С КАРКАСНЫМИ СТРУКТУРАМИ В РАЗЛИЧНЫЕ СТАДИИ ОСАДОЧНОГО ПОРОДООБРАЗОВАНИЯ

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ ПЛОТНОСТНЫХ СВОЙСТВ КВАРЦА В ПРОЦЕССЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО «ВЫЗРЕВАНИЯ» ПОРОД. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

М. Я. КАЦ, М. М. КАЦ, А. А. РАССКАЗОВ

Кристаллические структуры природных минералов, как правило, далеки от идеальных. Поэтому физико-химические процессы, обуславливающие минералогическое вызревание обломочного материала в зоне седиментации, могут изменять физические свойства минералов, составляющих терригенные породы. Это явление удалось изучить при детальном исследовании плотностей обломочных зерен кварца в песчаных породах.

За последние годы новыми методами (в гравитационном градиентном поле) исследовались плотности кварцев различного генезиса — из песчаных пород различного возраста и разных регионов, аутигенный кварц из карбонатных пород, а также различных жеод, трещин, жил альпийского типа, кварц различных кристаллических пород — гранитов, гнейсов и др. (Кац, 1966; Кац, Шутов, 1963; Кац, Муравьев, 1966; Кац, Каждан, 1967; неопубликованные результаты измерений М. Я. Каца и А. Г. Коссовской).

Минералогический анализ зерен кварца различной плотности из разных типов пород показал, что оптически чистые кристаллы имеют плотность $2,647 \text{ г/см}^3$. Зерна кварца преимущественно с газовой-жидкими включениями, а также с включениями органического вещества и более легких минералов (калиевых полевых шпатов, альбита и др.) имеют плотности меньшие на величины до нескольких сотых, а с дефектами структуры (мозаичность, каемки регенерации, микропоры и т. п.) имеют плотности меньшие на величины лишь до $\sim 0,01 \text{ г/см}^3$. Аналогично зерна кварца с включениями более тяжелых минералов (роговой обманки, биотита, циркона и др.) имеют большие плотности на величины до нескольких сотых по сравнению с плотностью оптически чистого кварца.

Причем указанные отличия плотности естественно должны быть тем больше, чем больше концентрация дефектов структуры или включений

(более легких, либо более тяжелых), чем больше размер этих включений относительно размера зерна и чем больше отличаются плотности включений от плотности кварца.

Практически каждый из образцов кварца из пород разного генезиса имеет разные типы зерен (и оптически чистые, и с дефектами структуры, и преимущественно с одним типом включений, и с комбинациями включений и т. п.), имеющих различные плотности, что и обуславливает необходимость характеризовать плотностные свойства кварца гистограммой распределения его зерен по плотности. С точки зрения плотности отличие кварцев от пород разного генезиса в основном состоит в том, что они содержат неодинаковый процент данного типа зерен, что определяет специфику гистограммы и соответствующих статистических характеристик плотности¹.

Указанные различия плотностных свойств природного кварца в зернах удалось установить лишь при использовании методики измерения плотности минералов в зернах с погрешностью $\leq 0,001 \text{ г/см}^3$. Если же использовать старые методы измерения с погрешностью $\geq 0,01 \text{ г/см}^3$, то практически большинство зерен данного образца кварца будут иметь одинаковые плотности, а большинство природных образцов — одинаковые средние плотности.

Изложенное находится в полном соответствии с результатами исследования обломочных зерен кварца осадочных пород Г. Г. Леммлейном и В. С. Князевым (1951), которые подчеркивали, что особенности внутреннего строения кристаллических зерен обломочного кварца, и в частности характер содержащихся в них включений, отличаются исключительным разнообразием.

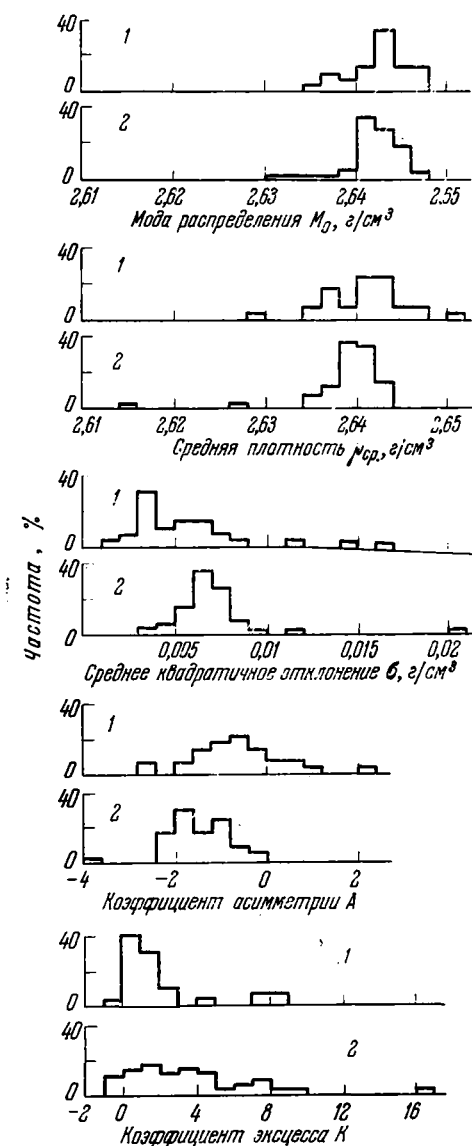
Ранее было показано, что современные методы анализа минералов в гравитационных градиентных полях перспективно использовать для исследования терригенных существенно-кварцевых отложений с целью палеогеографических реконструкций (Кац, Шутов, 1963; Кац, Каждан, 1967). Цель настоящей работы — разработать метод анализа динамики изменения статистических характеристик плотности кварца при седиментации и в первом приближении математически и экспериментально промоделировать процесс «вызревания» кварца. Анализ процесса в природных условиях осуществлен путем детального исследования плотностных свойств кварца песчаников нижнемеловых отложений Южной Прибалтики, а также Люберецкого кварцевого песка. Лабораторное моделирование процесса проводилось на кварце песчаников района Актюбинска.

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТНЫХ СВОЙСТВ КВАРЦА ПРИ РАЗРУШЕНИИ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ В ПРОЦЕССЕ СЕДИМЕНТАЦИИ

Анализ литературных данных

Хорошо известно, что процесс седиментации и вызревания песчаных пород характеризуется изменением ряда их структурно-минералогических признаков: удаляется глинистое вещество; изменяется гранулометрия зерен, улучшается их сортировка и окатанность; преимущественно разрушаются менее стойкие минералы, что приводит к увеличению процента кварца (Folk, 1954; Шутов, 1965, 1967). Эти параметры, отражающие динамику седиментации, широко используют для решения различных

¹ Сравнительная характеристика плотностных свойств кварца различных типов пород составляет тему специальной работы.



Фиг. 1. Разброс статистических характеристик плотности кварца из осадочных (1) и неосадочных (2) пород (по работам Кац, 1966; Кац, Шутов, 1963; Кац, Муравьев, 1966; Кац, Каждан, 1967; по неопубликованным результатам измерений М. Я. Кац, А. Г. Коссовской)

задач. Однако при этом всегда считалось, что в процессе седиментации физические свойства самого минерала и в частности кварца не меняются. Это оказалось неверным. Имеются прямые доказательства, что в процессе седиментации изменяется плотность кварца. Разберем два примера.

1. Анализ вышеуказанных опубликованных результатов измерений статистических характеристик плотности природных кварцев различного генезиса из разных регионов (около 80 образцов) показал, что разброс значений средней плотности $\rho_{ср}$, моды распределения M_0 , стандартного отклонения σ и коэффициента асимметрии A для кристаллических пород больше, чем для осадочных (фиг. 1). Это значит, что в процессе седиментации эти статистические характеристики плотности кварца изменяются, но не в одном направлении, а либо уменьшаются, либо увеличиваются, переходя в более узкую область. Область изменения коэффициента эксцесса K при переходе от неосадочных к осадочным породам увеличивается в сторону больших значений.

2. Анализ статистических характеристик плотности кварца нижнемеловых отложений Южной Прибалтики показывает, что в процессе седиментации в этом регионе они действительно изменяются: к центру бассейна $\rho_{ср}$, M_0 , A (по абсолютной величине) и K увеличиваются, а σ уменьшается (Кац, Каждан, 1967). Отметим, что знак этого процесса противоположен знаку общеизвестного явления дифференциации минералов по плотности в седиментационном потоке (за счет только дифференциации в потоке плотность кварца к центру бассейна должна уменьшаться). Следовательно, в явлении изменения плотности кварца к центру бассейна эффект дифференциации по плотности в потоке играет подчиненную роль.

На основе вышеизложенного выдвигается гипотеза, что изменение статистических характеристик плотности данного кварцевого песка в процессе седиментации обусловлено тем, что и механическая и химическая разрушаемость зерен с разной плотностью будет различной — меньше всего для зерен с плотностью вблизи плотности оптически чистого кварца, а с уменьшением и увеличением плотности разрушаемость увеличивается, так как при этом увеличивается концентрация либо дефектов структуры, микротрещин, газово-жидких включений и включений органического вещества и более легких минералов, либо включений более тяжелых минералов.

Мы предполагаем, что можно говорить отдельно о **вызревании** кварца песчаных пород на фоне вызревания общего состава песчаного материала в целом. Причем степень вызревания кварца в процессе седиментации можно определять путем анализа статистических характеристик плотности кварца. Они могут дать как дополнительную информацию о динамике седиментации, так и информацию о физических свойствах исходного кварца разрушаемой породы.

Проведен расчет динамики изменения статистических характеристик плотности кварца в процессе седиментации с помощью вычислительной машины (М. Я. Кац, М. М. Кац, 1969). В качестве первого приближения была рассмотрена модель со следующими ограничениями:

а) анализируется изменение статистических характеристик плотности кварца только в самой крупной фракции с тем, чтобы не учитывать влияние на процессы в рассматриваемой фракции разрушения более крупных зерен,

б) предполагается, что разрушение зерен кварца в процессе седиментации выводит их из исследуемой фракции в более мелкие, не рассматриваемые в данной модели. Те разрушения, которые не переводят зерна в более мелкие размерные фракции, не изменяют плотность зерен настолько, чтобы переводить их в другие плотностные фракции,

в) не учитывается влияние поступления новых порций обломочного кварца, добавляющегося к рассматриваемой фракции в процессе седиментации,

г) предполагается, что в течение всего процесса условия седиментации, а следовательно, и закономерность разрушаемости зерен не меняется и что за любые одинаковые отрезки времени седиментации масса кварца в заданном интервале плотности уменьшается в одинаковое число раз.

В соответствии с этими предположениями была разработана программа для ЭВМ М-20 для расчета динамики изменения статистических характеристик плотности кварца. С ее помощью промоделирована динамика изменения $\rho_{\text{ср}}$, M_0 , σ для кварца из песчаников нижнемеловых отложений Южной Прибалтики¹ и для кварца меловых отложений района Актюбинска, подвергшегося в лабораторных условиях механическому и химическому разрушению. Кроме того, проанализированы некоторые общие черты изменения статистических характеристик плотности кварца в процессе седиментации.

¹ Моделирование по параметрам A и K требует использования более сложной модели седиментации и будет выполняться в дальнейшем.

Плотностные свойства кварца нижнемеловых отложений Южной Прибалтики и люберецкого кварцевого песка

Вызревание кварца при разрушении в природных условиях седиментации анализировалось на кварцах песчаников нижнемеловых отложений Южной Прибалтики. Выбор был обусловлен тем, что это бассейн с хорошо известной палеогеографией и установленными направлениями привноса терригенного материала. Все исследованные образцы отбирались из определенного стратиграфического горизонта, характеризующего определенный момент седиментации.

Поступление терригенного материала в нижнемеловой бассейн Южной Прибалтики осуществлялось с трех направлений: северо-запада, севера и юго-востока (Каждан, 1968; Кац, Каждан, 1967). Для целей моделирования исследованные ранее образцы кварца были вновь проанализированы описанным методом деления на гравитационной градиентной трубке, но с несколько большей точностью (использовалась примерно вдвое меньшая ширина интервала плотности, более точно устанавливались границы между фракциями и не учитывались строго неограниченные по шкале плотности малые крайние фракции, в которых часто бывает много зерен-сростков и относительная погрешность определения веса которых по условиям эксперимента больше, чем во всех остальных фракциях). Результаты этих измерений (табл. 1, 2) подтвердили установленные ранее общий характер изменений статистических характеристик плотности кварца $\rho_{\text{ср.}}$, M_0 и σ для этого региона и общий контур бассейна (Кац, Каждан, 1967). Однако абсолютные значения этих характеристик несколько изменились в связи с использованием более точного метода анализа. В табл. 1 и 2 приведены также данные и для люберецкого кварцевого песка, который может рассматриваться как эталон зрелого многократно переотложенного песка. Этот кварц исследовался таким же методом. Случайные ошибки экспериментальных данных с надежностью 90%: $\Delta \rho_{\text{ср.}} \leq 0,0005 \text{ г/см}^3$; $\Delta M_0 \leq 0,0005 \text{ г/см}^3$; $\Delta \sigma / \sigma \leq 5\%$. Из табл. 1 и 2 следует:

а) для кварцев песчаников периферии бассейна значения $\rho_{\text{ср.}}$ и M_0 меньше, а σ — больше, чем соответствующие величины для кварцев из центральной части бассейна.

Таблица 1

Распределения (%) кварца (измерены методом деления)

Интервалы плотности $\Delta \rho$, г/см ³	Кварцы из нижнемеловых отложений Южной Прибалтики									Люберецкий кварцевый песок
	46	7—2	121	219	76	31	88	503	164	
2,6020—2,6065	1,91	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,6065—2,6110	2,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,6110—2,6155	3,32	0,71	0,41	0,45	0,24	0,17	0,70	0,52	0,79	0,40
2,6155—2,6200	5,52	0,87	0,63	0,88	0,23	0,69	0,18	0,50	0,96	0,43
2,6200—2,6245	7,46	1,94	1,21	1,45	0,71	0,87	0,52	1,17	1,71	1,07
2,6245—2,6290	10,71	2,74	2,36	3,18	1,63	1,21	1,93	2,37	3,05	1,66
2,6290—2,6335	16,17	6,33	5,99	7,45	4,40	4,17	5,25	5,20	6,02	2,82
2,6335—2,6380	23,97	13,05	14,80	16,47	11,25	9,55	10,51	11,74	12,21	6,36
2,6380—2,6425	18,79	30,94	37,49	37,59	30,25	36,28	32,75	34,43	26,67	18,82
2,6425—2,6470	9,19	39,97	35,98	31,82	49,89	44,62	43,08	42,79	45,63	61,70
2,6470—2,6515	0,78	2,26	0,82	0,49	1,12	1,04	4,56	0,88	2,41	4,09
2,6515—2,6560	—	0,83	0,23	—	0,26	1,39	0,35	0,25	0,40	2,11
2,6560—2,6605	—	0,36	0,06	—	—	—	0,18	0,14	0,13	0,53

Таблица 2

Статистические характеристики плотности кварца

Источник кварца	Средняя плотность $\rho_{\text{ср.}}$, г/см ³	Мода распределения M_0 , г/см ³	Среднее квадратичное отклонение σ , г/см ³
Кварцы с периферии бассейна (по скважинам)			
Янтарное, 46	2,6319	2,6362	0,0096
Нида, 219	2,6393	2,6415	0,0059
Жальгирей, 121	2,6400	2,6422	0,0056
Обн. р. Меркис, 7—2	2,6401	2,6434	0,0064
Кварцы с промежуточной части бассейна			
Переславское, 31	2,6412	2,6432	0,0052
Поддубное, 88	2,6405	2,6427	0,0055
Каунас, 503	2,6405	2,6432	0,0359
Илгай, 164	2,6404	2,6439	0,0062
Кварцы из центральной части бассейна			
Апрелевка, 76	2,6413	2,6438	0,0050
Гарлява, 135*	2,6414	2,6449	0,0055
Калвария, 122*	2,6411	2,6434	0,0061
Люберецкий кварцевый песок	2,6437	2,6455	0,0056

* Эти образцы за недостаточностью материала измерялись методом подсчета (Кац, Каждан, 1967).

б) для кварцев песчаников промежуточной части бассейна значения $\rho_{\text{ср.}}$, M_0 и σ практически не выходят за пределы соответствующих величин для кварцев с периферии и из центральной части бассейна.

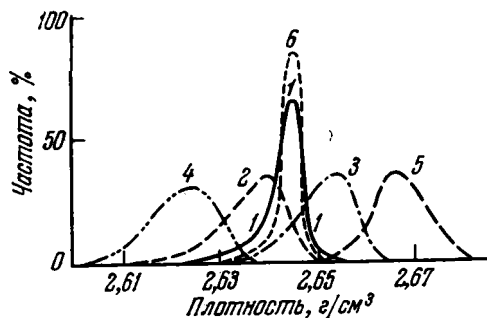
в) в люберецком кварцевом песке, по сравнению со всеми другими исследованными образцами кварца, наибольшая часть зерен имеет плотности, близкие к плотности оптически чистого кварца. Лишь на две — три тысячных отличаются от этой цифры значения $\rho_{\text{ср.}}$ и M_0 для люберецкого песка.

г) для кварцев из песчаников центральной части бассейна нижнемеловых отложений Южной Прибалтики $\rho_{\text{ср.}}$ на две — три тысячных, а M_0 на одну — две тысячных меньше, чем для люберецкого песка. Соответствующие значения σ практически совпадают в пределах погрешности измерений.

Поэтому в первом приближении мы можем считать, что кварц песков центральной части бассейна нижнемеловых отложений Южной Прибалтики несколько менее зрелый, чем люберецкий кварцевый песок, и что зрелые многократно перемытые пески в других регионах должны обладать статистическими характеристиками плотности $\rho_{\text{ср.}}$, M_0 и σ , близкими к численным значениям их для люберецкого кварцевого песка. Иными словами, эти статистические характеристики плотности в первом приближении можно рассматривать как количественные параметры зрелости и чистоты месторождений кварцевых песков.

Метод анализа динамики вызревания кварца

Любые зрелые, многократно перемытые кварцевые пески получают, очевидно, за счет исходного кварца разрушаемых пород разного генезиса, привносимых в бассейны из разных источников сноса. Мы рассмотрим процесс вызревания при седиментации данного исходного или «начального» кварца. Рассматривая это вызревание с помощью определенной модели, можно восстановить динамику процесса.



Фиг. 2. Некоторые из возможных типов гистограмм распределения зерен кварца по плотности

В принятой модели динамика вызревания кварца при седиментации непосредственно зависит от относительного положения гистограмм «начального» и зрелого кварца¹ (Фиг. 2): а) начальные кварцы с гистограммами типа 2 и 3, перекрывающими гистограмму зрелого кварца 1, могут стать зрелыми в процессе седиментации; б) начальные кварцы с гистограммами типа 4 и 5, практически не перекрывающими гистограмму зрелого кварца, не могут стать зрелыми в процессе седиментации²; в) начальные кварцы с гистограммами типа 6, лежащими в области гистограммы зрелого кварца, являются зрелыми с самого начала до их разрушения в процессе седиментации. Большой опыт работы с кварцами показал, что природные кварцы в зернах неосадочного происхождения действительно могут иметь такие типы гистограмм в зависимости от своего генезиса.

Разберем метод анализа в принятой модели динамики изменения статистических характеристик плотности кварца в процессе седиментации. Он применим в тех случаях, когда известны гистограммы для начального и конечного кварцев, и задача заключается в том, чтобы определить динамику изменения статистических характеристик плотности кварца в процессе седиментации от их значений для гистограммы начального кварца до их значений для гистограммы конечного кварца, получающегося в конце седиментации. Примем весь интервал времени (или пути) седиментации за единицу. Обозначим массу всего кварца в данном i -ом интервале шкалы плотности у начального кварца через m_{i0} , а у кварца в конце седиментации — через m_{ik} . Так как согласно принятой модели новый кварц не добавляется, плотность зерен не изменяется, закономерность разрушаемости кварца в течение всего процесса седиментации не меняется и за любые одинаковые отрезки времени седиментации Δt масса кварца в определенном i -ом интервале плотности уменьшается в одинаковое количество раз, то $m_i(t + \Delta t) = m_i(t) A_i$, где $A_i = \text{const} \leq 1$. Следовательно:

$$m_i(t + dt) = m_i(t)(1 - \alpha_i); \quad \frac{d}{dt}[m_i(t)] = -\alpha_i m_i(t)$$

$$m_i(t) = e^{-\alpha_i t + c}; \quad m_i(t = 0) = m_{i0} = e^c$$

$$m_i(t = 1) = m_{ik} = m_{i0} \cdot e^{-\alpha_i}; \quad m_i(t) = m_{i0} \left(\frac{m_{ik}}{m_{i0}} \right)^t$$

¹ Употребляя термин «кварц», мы имеем в виду кварцевые зерна как песков и песчанников, так и кварц-кристаллических пород, используемый в качестве «начального» кварца.

² В действительности, часть из этих кварцев будет вызревать, так как в процессе разрушения плотность зерен может изменяться, но в принятой модели это не учитывается.

Таким образом, за любую долю t от всего интервала седиментации масса кварца в i -ом интервале плотности уменьшается за счет разрушения в β_{it} раз, где

$$\beta_{it} = \left(\frac{m_{ik}}{m_{i0}} \right)^t.$$

Зная значения коэффициентов β_{it} для данного этапа седиментации и значения m_{i0} для гистограммы начального кварца, можно определить гистограмму для кварца рассматриваемого этапа седиментации.

Предполагается, что гистограммы для начального кварца и кварца, получающегося в конце седиментации, измерены при одних и тех же условиях. Составленная программа расчета предусматривает, что в машину вводят значения m_{i0} и m_{ik} для начальной и конечной гистограмм, число интервалов, ширину интервала и значение плотности в опорной точке. Для различных этапов седиментации (для различных значений величины $t = 0, 1/256, 1/128, 1/64, 1/32, 1/16, 1/8, 1/4, 3/8, 1/2, 5/8, 3/4, 7/8$, и 1) машина рассчитывает и выдает в печать: а) набор значений коэффициентов β_{it} , б) гистограмму распределения, в) статистические характеристики $\sigma_{\text{ср.}}$, M_0 , σ , A и K гистограммы, г) долю кварца Σ (%), которая осталась к данному этапу седиментации. Очевидно, что при $t = 0$ указанные величины будут относиться к кварцу с начальной гистограммой, при $t = 1$ — к кварцу с конечной гистограммой, а при $0 < t < 1$ — к кварцам с гистограммами на промежуточных этапах седиментации.

В действительности на опыте при определении гистограмм для начального и конечного кварцев мы измеряем значения m_{i0} и m_{ik} не в единицах массы, а в процентах. Чтобы использовать для расчетов эти экспериментальные данные, достаточно взводить в машину значения m_{i0} непосредственно в процентах, а значения m_{ik} в процентах умножить предварительно на постоянный множитель, который определяется из начальной и конечной гистограмм и физический смысл которого заключается в следующем. Пусть мы измерили гистограммы для начального кварца 1 и для кварца 2, получающегося из него в результате некоторого процесса седиментации (фиг. 3). В одинаковом масштабе их площади одинаковы. Однако, если бы мы измеряли m_{i0} и m_{ik} не в процентах, а в единицах массы, то поскольку в процессе седиментации разрушение испытывают зерна любой плотности, все значения m_{ik} (для гистограммы конечного кварца) должны бы быть меньше соответствующих значений m_{i0} (для гистограмм начального кварца). Это значит, что в принятой модели в единицах массы гистограмма для конечного кварца должна вписываться внутрь гистограммы для начального кварца. Для этого необходимо все значения m_{ik} умножить на постоянную величину $\kappa < 1$, численное значение которой должно быть менее или равно максимальному значению отношения величины m_{ik} к величине m_{i0}

Фиг. 3. К методике расчета динамики изменения статистических характеристик плотности кварца

Измеренные гистограммы:

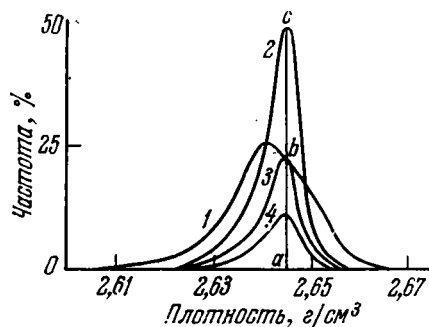
1 — начальный кварц;

2 — конечный кварц.

Рассчитанные гистограммы для конечного кварца в единицах массы:

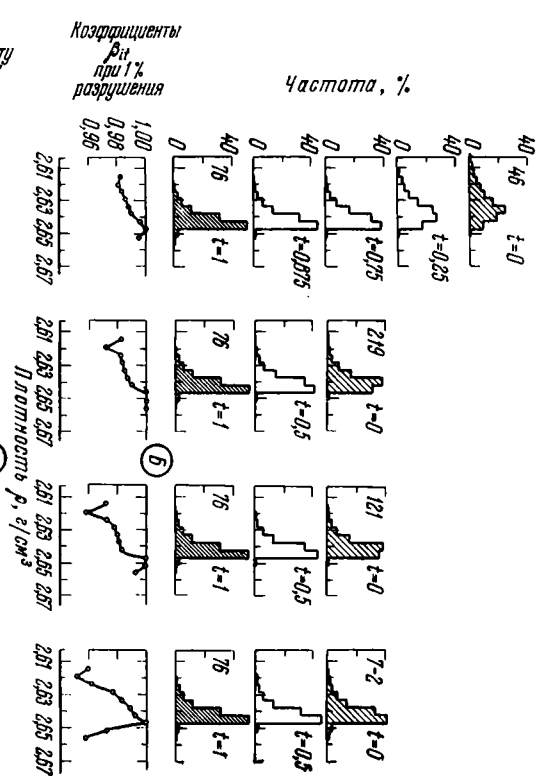
3 — для случая $\kappa = \frac{ab}{ac}$;

4 — для случая $\kappa < \frac{ab}{ac}$

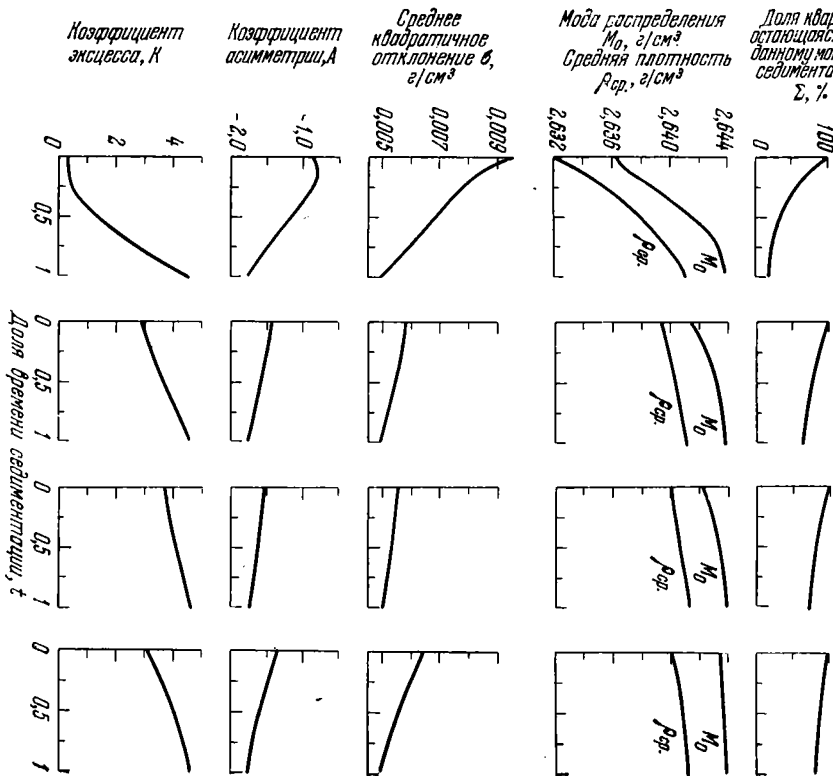


46 → 76
219 → 76
121 → 76
7-2 → 76

(A)



(B)



(измеренных в процентах) для какого-то i -го интервала среди всех интервалов на гистограммах, т. е.

$$\kappa \leq \left(\frac{m_{ik}}{m_{i0}} \right)_{\max} \quad (1)$$

по всем значениям i . Если из максимума гистограммы 2 (фиг. 3) опустить перпендикуляр на ось абсцисс, то условию (1) будет удовлетворять отношение отрезков ab и ac , т. е.

$$\kappa \leq \frac{ab}{ac}. \quad (2)$$

Гистограмма 3 получена путем умножения на значение $\kappa = \frac{ab}{ac}$ всех ординат на гистограмме 2. В этом предельном случае конечная гистограмма 3 будет касаться начальной 1 изнутри. Поскольку в процессе седиментации разрушаются зерна любой плотности, то в действительности в формулах (1) и (2) должен выполняться знак неравенства: в единицах массы гистограмма конечного кварца 4 не будет касаться гистограммы исходного кварца 1.

Таким образом, в машину вводят экспериментально полученные значения m_{i0} для начальной гистограммы и значения $\kappa \cdot m_{ik}$ для конечной гистограммы, имея в виду, что статистические характеристики распределения не изменяются, если все ординаты умножить на постоянную величину.

Легко видеть также, что из соотношения площадей под гистограммами 1 и 3 (фиг. 3) можно оценить максимальную долю кварца, которая должна остаться, если исходный кварц с гистограммой 1 в процессе разрушения при седиментации превратился в кварц с гистограммой 2: доля оставшегося кварца будет меньше отношения площадей под гистограммами 3 и 1.

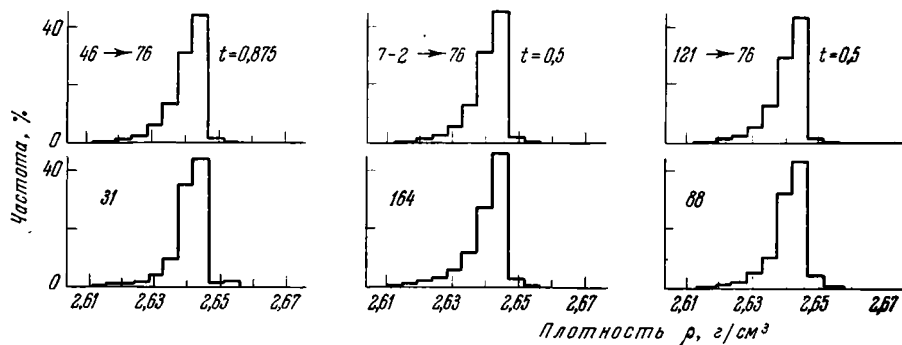
Динамика вызревания кварца песчаников мелового бассейна Южной Прибалтики

Описанным методом была рассчитана динамика изменения статистических характеристик плотности кварца нижнемеловых отложений Южной Прибалтики — на основе принятой модели определены изменения статистических характеристик плотности от их значений для кварца песчаников определенного стратиграфического уровня из четырех скважин на периферии исследованной части бассейна до их значений для кварца из песчаников того же горизонта из скважины в центральной части бас-

Фиг. 4. Динамика изменения статистических характеристик плотности кварца в песчаниках из нижнемеловых отложений Южной Прибалтики

Промоделированы изменения плотностных свойств кварца в процессе седиментации при переходе от четырех пунктов на периферии бассейна до одного и того же пункта в центральной части бассейна: скв. Янтарное (46) — скв. Апрельевка (76); скв. Нида (219) — скв. Апрельевка (76); скв. Жальгирей (121) — скв. Апрельевка (76); обнажение р. Меркис (7—2) — скв. Апрельевка (76).

Для каждого из четырех случаев перехода приводится: А — измеренные гистограммы распределения зерен от плотности для начального и конечного кварцев (при $t=0$ и $t=1$: заштрихованы) и рассчитанные гистограммы для разных моментов седиментации (при $0 < t < 1$); Б — зависимость коэффициента β_{it} при малых разрушениях ($\sim 1\%$) от плотности кварца (чем меньше значение коэффициента, тем больше разрушаемость кварца); В — динамика изменения доли кварца Σ , остающегося к данному моменту седиментации, и статистических характеристик плотности ρ_{op} , M_o , σ , A , K от их начального (при $t=0$) до конечного (при $t=1$) значения в процессе седиментации.



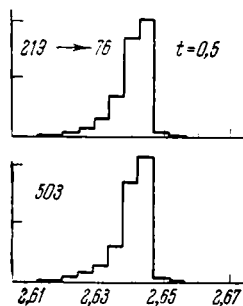
сейна (фиг. 4). Эти расчеты выполнены для предельного случая равенства в формуле (2). В качестве отрезков ab и ac использовались значения процентов зерен в интервале шкалы плотности 2,6425—2,6470 г/см³ на измеренных гистограммах соответственно «начального» и «конечного» кварцев, так как именно в этом интервале сосредоточены оптически наиболее чистые зерна и именно этот интервал соответствует соотношению (1).

Из анализа приведенных результатов измерений и расчетов можно сделать ряд выводов о динамике изменения по принятой модели статистических характеристик плотности кварца в процессе седиментации:

- а) средняя плотность $\rho_{\text{ср.}}$ монотонно растет;
- б) мода распределения M_0 также монотонно растет, но у нее возможны скачки и ее значение обычно несколько выше, чем значения $\rho_{\text{ср.}}$. Возможные скачки значений M_0 связаны с относительным расположением гистограмм начального и конечного кварцев и условиями седиментации;
- в) стандартное отклонение σ монотонно уменьшается, однако в начале процесса может иметь место небольшой максимум в случаях, когда максимумы на гистограммах начального и конечного кварцев расположены в разных интервалах;
- г) коэффициенты асимметрии A и эксцесса K изменяются монотонно, и соответствующие кривые могут иметь экстремальные точки. Однако, по-видимому, изменения этих параметров, зависящих от третьего и четвертого моментов распределения, следует анализировать с помощью более сложной модели с учетом еще ряда процессов, имеющих место в природе (привнос нового кварца, разрушение более крупных зерен, изменение плотности зерен и т. п.);
- д) кривые Σ показывают, что вследствие разрушения общее количество кварца в процессе седиментации от исходного значения монотонно уменьшается до предельного значения Σ -конечное, которое определяется начальной и конечной гистограммами и значением коэффициента λ . Мы приняли знак равенства в формуле (2) и поэтому Σ -конечное получили максимальным.

Отметим еще, что приближенно удалось установить, на каких этапах седиментации (при каких значениях t) каждый из образцов четырех «начальных кварцев» с периферии бассейна приобретает плотностные свойства, близкие к свойствам исследованных кварцев в промежуточной части бассейна (обр. 31, 164, 88 и 503): их гистограммы достаточно близки к рассчитанным при указанных значениях t (фиг. 5).

Изложенный метод обработки результатов измерений позволяет получить в пределах рассматриваемой модели экспериментальное обоснование высказанной выше гипотезы о зависимости разрушаемости зерен кварца в процессе седиментации от их плотности. Для каждого из четы-



Фиг. 5. Гистограммы распределения зерен по плотности

В нижнем ряду — для образцов кварца в исследованной промежуточной части бассейна нижнемеловых отложений Южной Прибалтики (31, 164, 88 и 503). В верхнем ряду — гистограммы, рассчитанные для определенных этапов седиментации (определенных значений t) в каждом из четырех разобранных случаев переходов от периферии к центральной части бассейна (см. фиг. 4)

рех разобранных случаев перехода с периферии к центральной части бассейна на машине были рассчитаны значения коэффициентов β_{it} для такого момента седиментации, когда исходный кварц с периферии бассейна разрушился примерно на 1%, т. е. когда во всех случаях произошло малое, но одинаковое в процентном отношении, разрушение. При этом оказалось (см. фиг. 4), что коэффициенты β_{it} имеют наибольшие значения для интервала, где сосредоточены оптически наиболее чистые зерна. Это косвенное экспериментальное доказательство того, что вероятность разрушения в процессе седиментации оптически чистых зерен меньше, чем зерен с меньшей или большей плотностью. Отметим также, что в интервале плотности 2,620—2,647 г/см³ в первом приближении можно считать, что коэффициенты β_{it} уменьшаются линейно с уменьшением плотности. Только дальнейшие эксперименты могут показать, каковы количественные соотношения между разрушаемостью и плотностью кварца различного генезиса. По-видимому, эта закономерность должна быть более сложной, чем линейная.

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТНЫХ СВОЙСТВ КВАРЦА ПРИ РАЗРУШЕНИИ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Перейдем к изложению результатов моделирования в лабораторных условиях процесса изменения плотностных свойств кварца при седиментации путем механического и химического разрушения кварцевого песка и анализа изменения при этом его плотностных свойств. Все эксперименты проводились параллельно на двух образцах кварцевого песка меловых отложений района Актюбинска (обр. 1224 и 1213). Этот выбор был обусловлен тем, что их гистограммы распределения зерен по плотности были типа 2 на фиг. 2, т. е. они существенно отличались от гистограммы зрелого кварца, но перекрывали ее. На таких исходных «начальных» кварцах можно наиболее наглядно показать процесс вызревания при разрушении. Механическое разрушение осуществлялось путем встряхивания исследуемого песка вместе с кусочками нержавеющей стали, а химическое разрушение — путем растворения в плавиковой кислоте.

В исследуемом кварцевом песке определялись гранулометрия (табл. 3) и плотностные свойства (табл. 4, фиг. 6, 7) до и после разрушения. Мы отдаем себе отчет, что такие энергичные методы разрушения далеки от реальных природных процессов. Однако, они должны дать правильное представление о направлении изменения плотностных свойств кварца при седиментации. Интенсификация процесса позволила осуществить его в доступные для эксперимента сроки. В дальнейшем планируется

Таблица 3

Разрушение кварцевого песка

Образец	Вес образца до опыта (фракция 0,2—0,31 мм) Р гр	Тип разрушения	Процент от исходного веса образца после разрушения (по фракциям, мм)				
			>0,20	0,16—0,20	0,1—0,16	0,01—0,1	<0,01 и растворимый (рассчитано)
1224	3,076	I	18,22	10,83	5,31	27,08	38,54
1213	3,080		26,46	12,06	5,95	24,65	30,87
1224	3,003	II	59,52	18,06	3,95	4,88	13,57
1213	3,033		53,59	15,25	4,88	9,31	16,95
1224	3,094	III	70,07	8,20	0,60	0,89	20,23
1213	3,124		71,73	7,71	0,69	0,55	19,32
1224	3,023	IV	75,11	6,65	0,55	0,55	17,14
1213	3,051		77,07	6,58	0,53	0,46	15,34

Примечание. Типы разрушения: I — механический; исследуемый кварц помещался в стеклянную колбочку объемом 100 см³ вместе с 25 см³ воды и 40 кусочками (кубики) нержавеющей стали, каждый объемом ~ 120 мм³. Колбочка встряхивалась в течение 28,5 часа. II — механический; условия те же, но с 60 кусочками стали объемом ~ 60 мм³. III — химический; исследуемый кварц помещался в полиэтиленовую колбочку вместе с 40 см³ 3-процентного раствора плавиковой кислоты. Колбочка встряхивалась в течение 34 часов и находилась в спокойном состоянии 134 часа, IV — химический; условия те же, но колбочка встряхивалась 8 часов и находилась в спокойном состоянии 39 часов.

Таблица 4

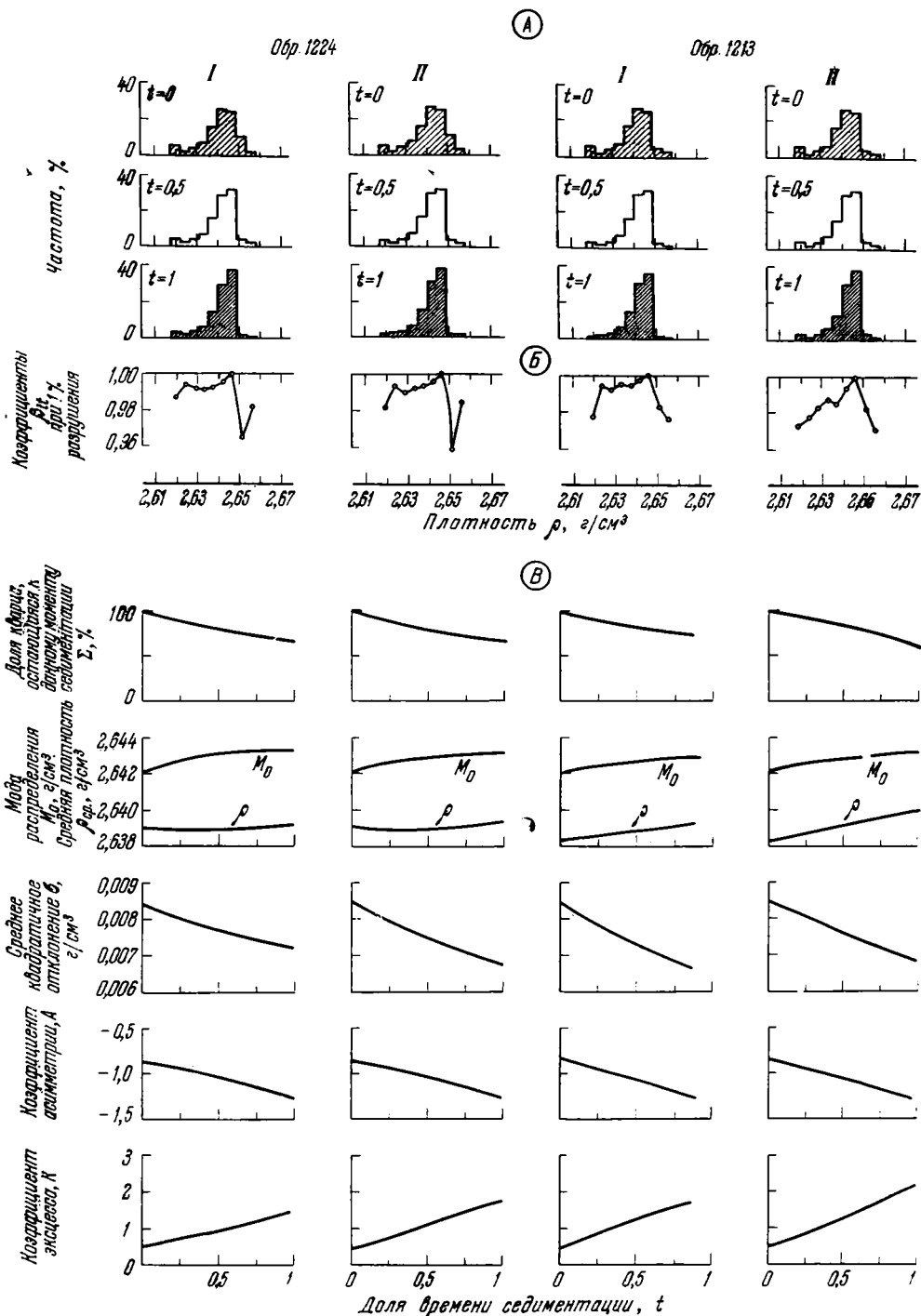
Распределение (%) кварца (измерены методом деления)

Интервалы плотности $\Delta\rho$, г/см ³	Исходные кварцы		После механического разрушения*				После химического разрушения*			
	1224	1213	1224, I	1224, II	1213, I	1213, II	1224, III	1224, IV	1213, III	1213, IV
<2,6200	5,35	6,47	3,57	2,43	2,07	3,05	0,06	0,18	0,08	0,12
2,6200—2,6245	2,58	2,45	2,68	2,49	2,19	1,39	0,13	0,08	0,04	0,12
2,6245—2,6290	4,39	4,51	3,90	3,56	3,44	3,13	0,24	0,32	0,20	0,25
2,6290—2,6335	7,57	7,43	6,43	6,79	7,10	6,45	0,67	1,17	0,64	0,88
2,6335—2,6380	15,82	17,20	14,43	15,01	15,19	13,10	4,07	4,96	4,11	6,08
2,6380—2,6425	25,66	26,90	28,86	30,60	31,45	30,62	23,40	29,96	28,97	27,49
2,6425—2,6470	24,64	25,83	37,10	36,78	36,25	37,33	68,50	60,83	63,38	62,06
2,6470—2,6515	11,20	4,78	1,68	1,17	1,57	3,29	2,38	1,93	1,32	1,77
>2,6515	2,78	3,87	1,34	1,15	0,74	1,65	0,46	0,57	0,26	1,24

* Условия эксперимента см. в табл. 3.

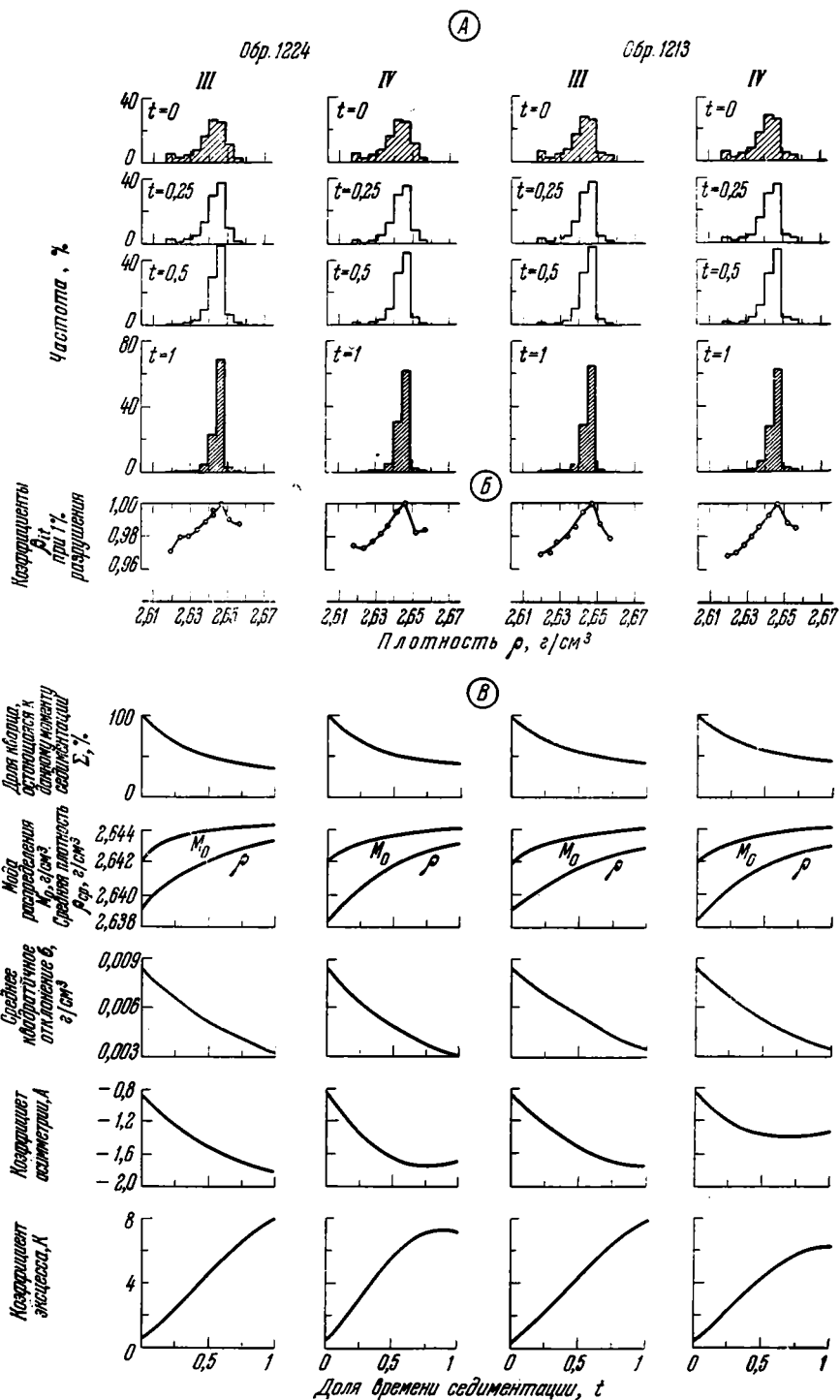
такого типа исследования провести и с помощью других, менее сильных методов разрушения.

Плотностные свойства определялись в исходном кварце (фракция 0,2—0,31) и в фракции >0,2 после разрушения. Все детали измерения гистограмм распределения кварца по плотности и последующего анализа динамики изменения статистических характеристик плотности в процессе разрушения, а также расчета коэффициентов β_{it} (для моментов ~ 1% разрушения), характеризующих относительную разрушаемость



Фиг. 6. Динамика изменения статистических характеристик плотности кварца при механическом разрушении в лабораторных условиях

Промоделированы изменения плотностных свойств двух образцов кварца при разных механических разрушениях (см. табл. 3). Пояснения к кривым в подписи к фиг. 4



Фиг. 7. Динамика изменения статистических характеристик плотности кварца при химическом разрушении в лабораторных условиях

Промоделированы изменения плотностных свойств двух образцов кварца (см. табл. 3). Пояснения к кривым см. в подписи к фиг. 4

кварца разной плотности, выполнялись точно так же, как и при вышеописанных исследованиях природных кварцев нижнемеловых отложений Южной Прибалтики. Более того, совершенно очевидно, что пункты *a* и *б*, ограничивающие вышеописанную модель природного процесса, для лабораторного моделирования необязательны. В этом случае достаточно модель процесса ограничить лишь пунктами *в* и *г*, требующими неизменности плотности отдельных зерен кварца в процессе разрушения и постоянства закономерности разрушения со временем. Иными словами, принятая модель процесса и основанные на ней расчетные формулы для лабораторного моделирования более приемлемы, чем для природного процесса седиментации.

Из результатов лабораторного моделирования изменения плотностных свойств кварца при седиментации следует (фиг. 6, 7):

а) как при механическом, так и при химическом разрушении наименьшей разрушаемостью обладают зерна кварца с плотностью вблизи плотности оптически чистого кварца ($2,647 \text{ г/см}^3$). С увеличением и уменьшением плотности разрушаемость кварца увеличивается (ибо коэффициент β_{it} уменьшается). Это экспериментально подтверждает высказанную ранее гипотезу о зависимости разрушаемости кварцевых зерен от их плотности и приведенного физического обоснования этого явления.

б) как при механическом, так и при химическом разрушении плотностные свойства кварца изменяются: средняя плотность, мода распределения, коэффициенты асимметрии (по абсолютной величине) и эксцесса увеличиваются, а стандартное отклонение уменьшается. Таким образом, как при разрушении кварца в процессе седиментации нижнемеловых отложений Южной Прибалтики, так и при механическом и химическом разрушении кварца песчаников района Актюбинска в лабораторных условиях статистические характеристики плотности кварца изменяются в одном и том же направлении.

в) коэффициенты β_{it} при 1% разрушения кварца в лабораторных условиях в интервале $\sim 2,620\text{—}2,647 \text{ г/см}^3$ уменьшаются так же примерно линейно с уменьшением плотности, как и в случае разрушения кварца при седиментации нижнемеловых отложений Южной Прибалтики.

Заключение

Установлено, что как при седиментации в природных условиях, так и при механическом и химическом разрушении в лабораторных условиях плотностные свойства кварца изменяются. Сам процесс обусловлен тем, что разрушаемость различных типов зерен кварца разная. Закономерности изменения при этом статистических характеристик плотности определяются гистограммой распределения по плотности зерен исходного кварца и зависимостью разрушаемости зерен кварца от их плотности (или отличием разрушаемости разных типов зерен кварца). Результаты экспериментального моделирования подтверждают высказанную ранее идею о том, что кварцевые пески в процессе разрушения при седиментации «вызревают». С точки зрения плотности зрелые пески после многократного переотложения и только за счет их разрушения при седиментации должны состоять в основном из зерен, физические свойства которых близки к свойствам оптически чистого кварца.

Авторы выражают благодарность В. Д. Шутову за ценные советы в процессе выполнения работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Каждан В. Е. 1968. Литолого-минералогическая характеристика и фосфатоносность меловых отложений Южной Прибалтики.— Автореф. канд. дисс. Геол. ин-т Литовской ССР. М.
- Кац М. Я. 1966. Новые методы исследования минералов в гравитационном поле.— Труды ГИН АН СССР, вып. 158.
- Кац М. Я., Каждан В. Е. 1967. Опыт использования плотности кварца для палеогеографических реконструкций на примере нижнемеловых отложений Южной Прибалтики.— Литол. и полезные ископ., № 2.
- Кац М. Я., Кац М. М. 1969. О динамике изменения статистических характеристик плотности терригенного кварца в процессе седиментации.— Литол. и полезные ископ., № 4.
- Кац М. Я., Муравьев В. И. 1966. Плотность аутигенного кварца, ортоклаза и мусковита и их высокотемпературных аналогов.— В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., изд-во «Наука».
- Кац М. Я., Шутов В. Д. 1963. Удельный вес обломочных зерен кварца и его использование в качестве корреляционного признака песчаных пород.— Литол. и полезные ископ., № 1.
- Леммлейн Г. Г., Князев В. С. 1951. Опыт изучения обломочного кварца.— Изв. АН СССР, серия геол., № 4.
- Шутов В. Д. 1965. Обзор и анализ минералогических классификаций песчаных пород.— Литол. и полезные ископ., № 1.
- Шутов В. Д. 1967. Классификация песчаников.— Литол. и полезные ископ., № 5.
- Folk R. L. 1954. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature.— J. Geol., 62.

КАРБОНАТЫ ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОД — ИНДИКАТОРЫ СТАДИЙ ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

В. И. МУРАВЬЕВ

Карбонатный цемент обломочных пород широко развит в самых разнообразных отложениях и является одним из наиболее распространенных видов цемента. Абсолютные количества карбонатов в обломочных породах часто настолько высоки, что выдвигают эту группу минералов в ряд породообразующих компонентов наряду с обломочными кварцем, полевыми шпатами, обломками пород и т. д.

Карбонатные минералы весьма чувствительны к режиму циркулирующих в породе растворов (температуре, концентрации и давлению) и поэтому могут играть не только роль цементирующего вещества, но и служить индикаторами обстановок породообразования. Наряду с этим, карбонаты выступают в роли активного компонента, корродирующего обломочные минералы или экранирующего их от активных растворов. На различных этапах формирования и жизни обломочных пород проявляются разные стороны активной роли карбонатного вещества и в каждом случае эта роль оказывается зафиксированной в структуре карбонатного цемента и его составе.

Классификация типов цемента производится на основании всестороннего изучения его структуры, состава, количества, соотношения с обломочными зернами и т. д. Нам представляется наиболее удачной схема, предложенная Л. Б. Рухиным (1953), в которой предусматривается выделение типов цемента с учетом двух основных групп признаков.

Первая группа объединяет все признаки внутреннего строения цемента или его собственной структуры — это разнородность или однородность по минеральному составу (различные карбонаты), различия в характере кристаллов (комбинации пелитоморфных, сноповидных, зернистых форм выделения кристаллов) и т. п.

Вторая группа признаков учитывает соотношение цементирующей массы и обломочных зерен, т. е. показывает участие карбонатного цемента в формировании структуры породы в целом. К этой группе признаков относятся такие показатели, как количество цемента и в соответствии с этим — появление базального, порового или контактного типов цемента; соотношение структурных признаков цемента со структурными признаками обломков (пойкилитовый тип цемента); агрессивность или инертность цементирующей массы (коррозионные цементы) и т. д.

Перечисленные подразделения охватывают подавляющее большинство встречающихся в природе структурных модификаций карбонатов в цементе обломочных пород. Присутствующие в породах обломки раковинного детрита, оолиты, кальцитизированные фрагменты растительных остатков и тому подобное могут рассматриваться как самостоятельные элементы, участвующие в структурообразовании породы в целом и лишь отчасти могут принадлежать к структурным признакам цемента.

В настоящей работе мы попытаемся рассмотреть лишь те виды карбонатных выделений и лишь те их признаки, которые определяют тип собственно цемента обломочных пород.

Первым обстоятельством, обращающим на себя внимание, является то, что все виды кристаллического кальцита, от микрозернистых до крупнозернистых разновидностей, встречаются в не претерпевших метаморфизации породах. Глубоко измененные, метаморфизованные породы практически лишены пелитоморфных или крустификационных разновидностей карбонатных выделений; им свойственны зернистые структуры цемента. Другими словами, сингенетическая, диагенетическая или ранняя эпигенетическая поровая кристаллизация карбонатного вещества дает самые разнообразные типы структурных модификаций карбонатов; при перекристаллизации же карбонатов под давлением (поздний эпигенез) возникают структуры с совершенными видами кристаллизации.

СВОБОДНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТОВ

Этап свободной кристаллизации карбонатов охватывает время существования осадка и породы, в течение которого в отложениях сохраняются поровые участки, трещины и пустоты, доступные для циркуляции растворов и диффузии ионов. Выпадение карбонатов в этих случаях происходит в свободно существующих порах. Такой тип кристаллизации можно назвать свободной поровой кристаллизацией.

Рассмотрение пород, не измененных глубинным эпигенезом, т. е. той группы пород, для которой характерна поровая кристаллизация карбонатов, показывает отчетливую зависимость характера карбонатного цемента от присутствия примесей коллоидного вещества (глинистые частицы, органические коллоиды, гидроокислы железа и т. д.). Во всех случаях большие количества таких примесей приводят к образованию микрокристаллических или пелитоморфных разновидностей карбонатного цемента. Это легко объясняется тем, что коллоидные частицы могут служить как бы многочисленными центрами кристаллизации, позволяющими образовываться сразу неограниченному числу кристаллов. Дальнейшее развитие кристаллических зародышей ограничивается все той же тонкодисперсной фазой коллоидного вещества. В результате в порах не развивается крупнокристаллических разновидностей цемента. Точно так же затверждение карбонатного ила, первично обогащенного большим количеством дисперсного глинистого вещества, происходит во всем объеме пор, и карбонаты в этом случае играют роль лишь связующей массы для доминирующих в цементе глинистых частиц, или сами оказываются запечатанными в пленки тонкодисперсного вещества цемента.

Ограниченное присутствие тонкодисперсной фазы, при которой поровое пространство остается отчасти свободным, приводит уже к новому типу кристаллизации с образованием сферолитовых или сноповидных агрегатов кальцита. Подобный тип кристаллизации возникает при условии недостаточного количества коллоидного вещества в растворе для полной экранизации возникших кристаллов. Вследствие этого, возникающие в частично свободном поровом пространстве зародыши кристаллов или агрегаты зародышей получают возможность лишь ограниченного роста вследствие избирательной сорбции коллоидных частиц на углах, ребрах и гранях кристаллов, обладающих наибольшей плотностью атомов. Преимущественная сорбция происходит в направлениях, перпендикулярных C , т. е. в направлениях Nm , поскольку в направлениях Nm плотность атомов решетки кальцита значительно выше, чем в направлениях Np (C).

Таким образом, сорбированные коллоидные частицы в первую оче-

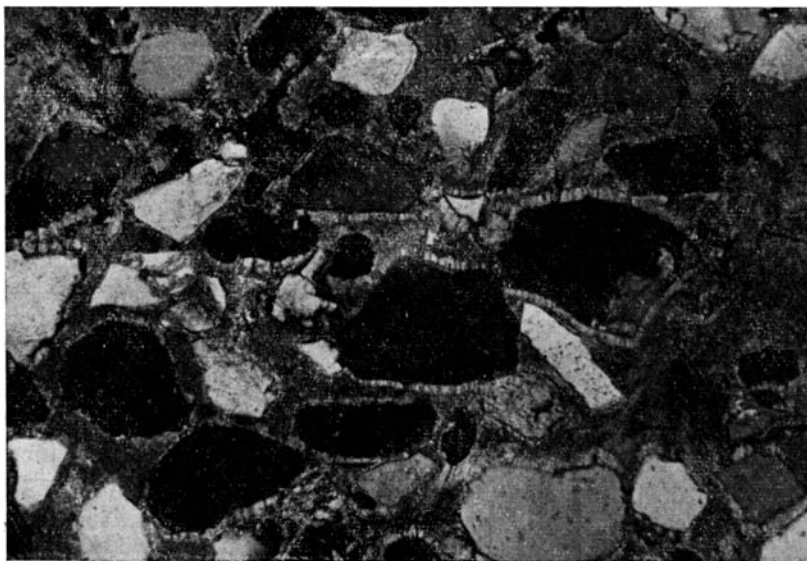
редь экранируют поверхность растущих кристаллов во всей зоне, параллельной оси C , оставляя относительно свободной зону, перпендикулярную к единичному направлению. Возникающие при этом лучистые кристаллы и сростки бывают собраны в сноповидные агрегаты, сферолиты и т. п.

Удлинение каждого луча сноповидных агрегатов наблюдается соответственно в направлении $C(Np)$. Образование таких структур карбоната часто сопровождается крустификационными каемками на обломочных зернах (фиг. 1). Каемки развиваются по тому же принципу, что и сферолиты или сноповидные сростки с закономерной ориентировкой Nm кристаллов по касательной к периметру крустификационной каймы.

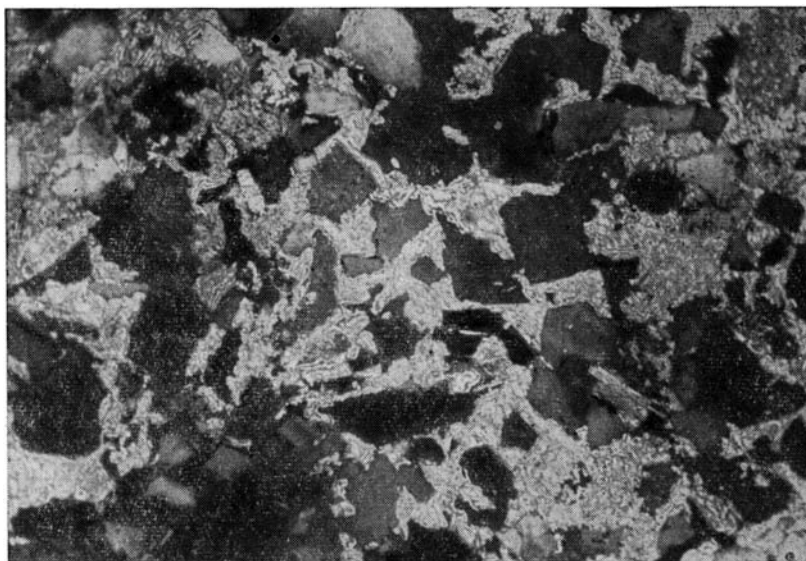
Крустификационные каемки могут возникать на зернах и в сочетании с другими типами карбонатного цемента. Так, глинистая или железистая оторочка на зернах иногда сопровождается второй внешней крустификационной каймой кальцита, в то время как поровое пространство песчаных пород выполняется кристаллическим кальцитом мозаичной структуры. В цементах такого характера как бы сочетаются два типа структурообразования кальцита.

Крустификационные структуры не имеют широкого распространения, поскольку образование их лимитируется довольно узкими рамками соотношения массы кристаллизующегося кальцита и массы и дисперсности примесей. Обычно отношение количеств карбоната к глинистой фракции в таких образцах колеблется около пяти для монтмориллонита и трех-четырех для гидрослюд. Уменьшение доли карбонатного вещества затрудняет образование сноповидных агрегатов кальцита. При одновременном присутствии соизмеримых количеств карбонатов и глинистой примеси (с отношением около $2:1—1:1$), а тем более, при превалировании глинистой фазы наблюдаются исключительно скрытокристаллические, пелитоморфные разности структур. Отсутствие или, правильное, несущественное количество коллоидной примеси не препятствует свободной поровой кристаллизации карбонатов с образованием кристаллических структур. Анализ многочисленных образцов, обладающих хорошо раскристаллизованным кальцитом в цементе, показал ничтожные количества глинистого материала в них. Соотношение карбонатов к глинистой фракции возрастает в таких образцах до $1:7—1:14$.

Кристаллические структуры кальцита часто сопровождаются коррозией обломочных зерен с образованием цементов коррозионного типа. Коррозия наблюдается также и в породах со сферолитовым или сноповидным карбонатным цементом и не отмечена в разностях песчаных пород с пелитоморфным непрерывно кристаллизованным цементом. Таким образом, механическое заполнение пор полужидким карбонатным илом и дальнейшее затверждение его не приводят к коррозии обломочного материала и лишь кристаллизация кальцита в порах из растворов сопровождается интенсивной коррозией обломков. Объяснение этому явлению, видимо, следует искать в интенсивности циркуляции растворов и, следовательно, в общем количестве активных вод, прошедших через породы. Поскольку свободная поровая кристаллизация может осуществляться лишь при весьма длительном подтоке новых порций растворов, суммарный эффект их воздействия на обломочные зерна проявится в наибольшей мере. Интенсивность корродированности обломочных минералов часто удается коррелировать со степенью раскристаллизованности карбонатного цемента (фиг. 2), особенно при описании однородных и разновозрастных толщ карбонатных песчаников. Интенсивность и характер различных обломочных зерен во многом зависят также и от минеральной природы обломков. В первую очередь и в максимальной мере корродируются зерна основных и средних плагиоклазов и амфиболов (фиг. 3, 4),



Фиг. 1. Крустификационные оболочки на зернах, развитые вместе со сноповидным карбонатным цементом. Ув. 90

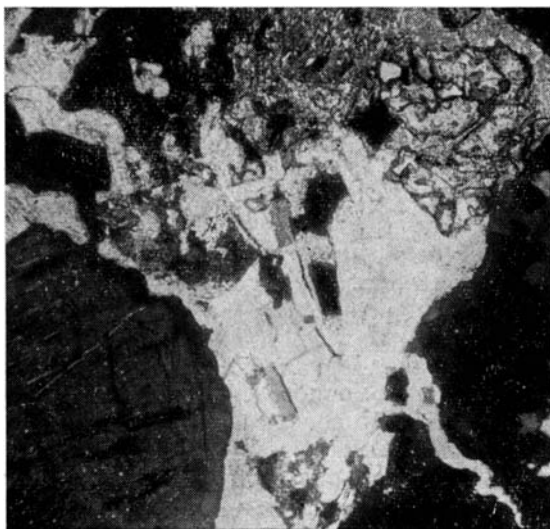


Фиг. 2. Тип песчаника с коррозионным пойкилитовым карбонатным цементом. Ув. 50

но зерна альбита при этом оказываются значительно более устойчивыми, чем даже кварц. В плагиоклазах иногда обнаруживается селективное разъедание лишь одинаково ориентированных неделимых, в то время как параллельная система неделимых, имеющих иную оптическую ориентировку, оказывается затронутой коррозией в минимальной степени. При рассмотрении селективного разъедания sdвойникованных плагио-



Фиг. 3. Коррозия плагиоклаза кальцитом. Ув. 50



Фиг. 4. Коррозия амфибола кальцитом. Ув. 50

клавов необходимо учитывать возможное присутствие альбитизированных двойников, в которых альбитизацией охвачена лишь одна система неделимых. В таких случаях Са-содержащие зоны по своему составу могут значительно более энергично корродироваться кальцитом. Коррозии подвержены не только перечисленные породообразующие минералы, но и подавляющая масса других минеральных компонентов, приходящих в контакт с кристаллизующимся кальцитом. Среди слюд в наибольшей степени корродируются темноцветные разности серии биотита. При этом происходит расщепление пластинок слюд по спайности и проникновение в трещины кальцита с частичным или даже полным замещением зерен слюд кальцитом. Мусковит, как правило, сохраняется значительно лучше.

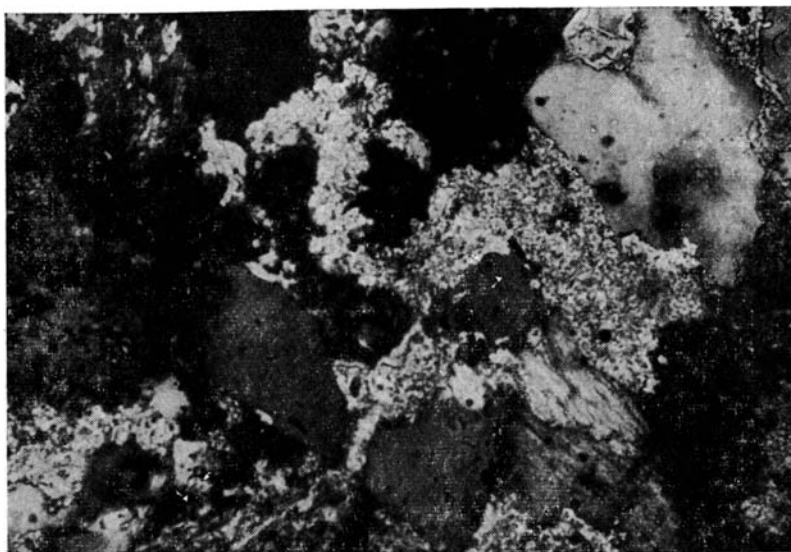
Коррозии подвержены зерна эпидота, гранатов, дистена, ставролита. Лишь зерна циркона, рутила и турмалина не несут следов разъедания кальцитом.

Присутствующие в карбонатных породах обломки фосфатов и зерна глауконитов корродируются и замещаются кальцитом по всему периметру зерен; коррозии подвержены также аутигенные кристаллы цеолитов и даже пирита. Но, важно отметить, что при поровой кристаллизации кальцита более ранние выделения кристалликов сидерита сохраняют идиоморфную огранку и не подвергаются коррозии. Частично корродируются лишь ступковые выделения и агрегаты весьма тонкокристаллических карбонатов железа. Продукты растворения минеральных зерен при коррозии их в условиях поровой кристаллизации не фиксируются в породах, а выносятся растворами, поставляющими карбонат кальция.

Рассмотрим источники вещества, участвующего в карбонатообразовании на начальных стадиях жизни осадочных пород, и факторы, определяющие прирост массы карбонатов в породах. Резервом компонентов, участвующих в карбонатообразовании, могут служить обломки карбонатов различного состава, хемогенные седиментационные карбонаты и органогенный раковинный материал. Наряду с этим, на первых этапах эпигенетической переработки материала баланс катионов непрерывно пополняется за счет разрушения наименее стойких обломочных силикатных минералов. Параллельно идущий процесс окисления органического материала пополняет и объем CO_2 , создавая предпосылки для общего возрастания доли карбонатов в породах. По-видимому, отрезок времени, отвечающий возрастанию общей массы карбонатов, генерации новых порций карбонатных минералов, является вместе с тем и временем наиболее активного замещения карбонатами других (нестойких) минералов.

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Существенно иными признаками обладает карбонатное вещество цемента песчаников, испытавших сильные сдвигающие нагрузки. При достижении критических величин такие нагрузки приводят к конформации обломочных зерен (глубинный эпигенез); кварцевополевошпатовый скелет песчаников как бы «теряет жесткость» и начинает уплотняться. При ломке обломочного скелета песчаных пород меняется форма пор, а поровое вещество воспринимает на себя часть сдвигающей породы нагрузки. Карбонаты цемента очень быстро реагируют на эти изменения. Начинается перекристаллизация карбонатов, при которой происходит заполнение оставшегося порового пространства (ультра- и микропор). Описываемый процесс свойствен уже весьма сильно уплотненным породам, не сохранившим резерва пустот между крупными (песчаными) зернами. Такой резерв пор сохраняется лишь в глинистой части пород, в линзах или гнездах, выполненных глинистым веществом, и, частично, в самих обломочных зернах (в трещинках спайности, пустотах и т. д.). Перекристаллизовывающийся карбонат (наряду с другими компонентами, участвующими в перекристаллизации) стремится занять эти «неиспользованные» до сих пор пространства. Начинается коррозия карбонатами глинистых линз и глинистого вещества пор (фиг. 5). Наряду с этим поликристаллические агрегаты карбонатов объединяются в монокристаллы, что, естественно, соответствует стремлению вещества занять наименьший объем. Таким образом, в эту стадию, стадию формирования мозаичных структур пород, наряду с завершением поровой кристаллизации начинается перекристаллизация карбонатов под давлением, вызванная стремлением вещества занять наименьший объем. Этому процессу мешают чешуйки глинистых минералов, гидро-



Фиг. 5. Захват карбонатом порового пространства и коррозия первичного глинистого цемента. Ув. 50

окислов железа и другие сорбированные на гранях зародышевых кристалликов, разобщающих отдельные кристаллики кальцита и т. д. Применительно к каждой отдельной поре возникают условия, приводящие к сегрегации минеральных индивидов, ибо лишь сегрегация может обеспечить наиболее рациональное распределение объема.

Немаловажным фактором наиболее энергетически выгодного состояния минеральных смесей является и перераспределение компонентов. Часть компонентов глинистых минералов при растворении уже не удаляется из пород, а фиксируется здесь же, усложняя состав карбонатов. Таким образом, перекристаллизация не только стирает первичные контуры зерен карбонатов, но и усредняет состав карбонатной массы цемента. Подавляющее большинство просмотренных образцов карбонатных песчаников и алевролитов содержат не чистые кальциты, а кальциты с аномально высоким показателем преломления ($N_m = 1,663—1,667$). В химическом составе таких кальцитов всегда присутствуют небольшие примеси $MgCO_3$, $MnCO_3$ и $FeCO_3$, составляющих в сумме до 5—6% от общей массы карбоната. Близкие пределы возможного изоморфного вхождения железа и магния в кальциты показаны П. В. Зарицким (1966).

Однако при сравнительно высоких содержаниях Mg и Fe (Mn не превышает 0,1%) усреднения состава не происходит, а наблюдается кристаллизация двух карбонатных фаз — обычно это параанкерит с $N_m = 1,703—1,708$ и кальцит. При этом вмещающая масса кальцита как бы очищается, приближаясь к химически чистому кальциту с $N_m = 1,658—1,660$; примесь $MgCO_3 + FeCO_3$ в суммарном составе карбонатов таких пород превышает 5—6% и целиком входит в состав параанкерита, либо при наличии только $MgCO_3$ — доломита. Подобное «самоочищение» карбонатов и расщепление их на чистый кальцит и параанкерит осуществляется лишь при полной перекристаллизации карбонатного вещества и естественно не может быть прослежено в породах с непереработанными обломками карбонатов, как например, при блокировке обломочных зерен пленками гематита или в случае повышенных содержаний тонкоди-

сперсных фракций, задерживающих полную перекристаллизацию карбонатов.

На фиг. 6 приведен ряд пород, расположенный в порядке возрастания доли $\text{FeCO}_3 + \text{MgCO}_3$. Как видно из графика, фоновые содержания примесей практически не влияют на состав кальцита; умеренные количества их, не превышающие 5—6%, сопровождаются лишь повышением Nm кальцита, но превышение предела возможного изоморфного вхождения Fe и Mg в решетку кальцита немедленно приводит к появлению новой фазы — анкерита (либо доломита), — поглощающей весь запас Mg-Fe. Кальцит при этом кристаллизуется в чистом виде как остаток, и если количества примесей оказываются чрезмерно большими, то весь CaCO_3 расходуется на создание новой фазы — анкерита.

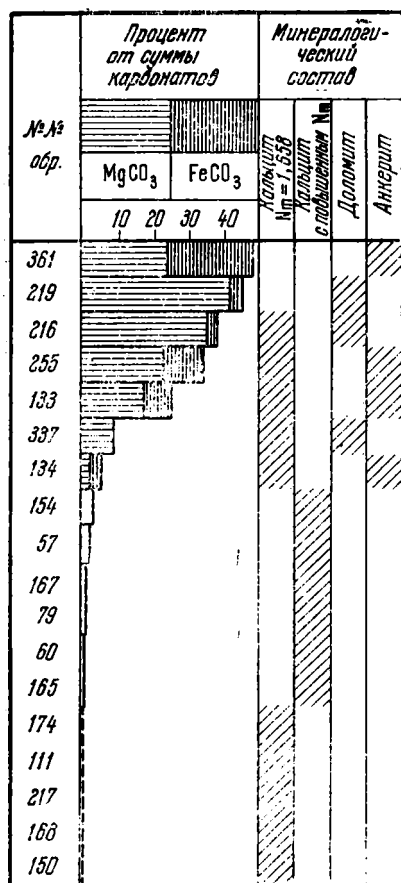
Экспериментальными работами Розенберга (Rosenberg, 1967) установлена зависимость состава анкеритов от температуры их образования. Розенберг даже предложил использовать состав анкеритов в качестве геологического термометра.

Экстраполируя приводимые Розенбергом данные в область более низких температур, можно предположить и температуры глубинной перекристаллизации карбонатов с выделением маложелезистых параанкеритов. Эти температуры не должны превышать 150—200° С, учитывая, что в составе анкеритов цемента с Nm = до 1,703—1,708 количество $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ не превышает 20%.

При перекристаллизации карбонатов под давлением возникают исключительно зернистые кристаллические структуры цемента. Коррозионная деятельность растворов проявляется достаточно энергично и на стадии формирования мозаичных структур, поскольку имеет место перераспределение вещества. Наряду с этим, минералы, которые обычно рассматриваются как весьма нестойкие и легко корродирующиеся карбонатами (гидрослюды, плагиоклазы), при глубинной перекристаллизации часто сохраняются или даже регенерируются.

При этом возникают четкие контакты перекристаллизованных карбонатных кристаллов с обломочными или регенерированными зернами без следов коррозии (фиг. 7).

Регенерация кварца, альбита, новообразования хлоритов, гидрослюд представляет вторую сторону одного и того же процесса перераспределения вещества. Как показано Н. А. Минским (1967), на глубинах, превышающих 1,5—2 км, SiO_2 становится более активным, чем CO_2 , и, следовательно, формирование силикатов и кварца может осуществляться с большей вероят-



Фиг. 6. Схема присутствия и распределения карбонатных минералов в цементе песчано-алевритовых пород в зависимости от валового состава карбонатов



Фиг. 7. Появление идиоморфной огранки аутигенного кварца в песчанике с перекристаллизованным карбонатным цементом. Ув. 30

ностью, чем формирование карбонатов. Присутствие в одном штуде породы резко корродированных и новообразованных идиоморфных зерен одного и того же минерала, включенных в перекристаллизованную карбонатную массу, свидетельствует о глубинных эпигенетических изменениях, при которых не происходит удаления растворенных компонентов из пород, а наблюдается лишь перераспределение их с образованием сегрегационных структур.

Локальное перераспределение вещества без удаления перешедших в раствор компонентов обусловлено крайне затрудненным водообменом. При прогрессивном уплотнении пород, залечивании трещин и пор проницаемость пород снижается до столь малых величин, что скорости миграции жидкости в породах оказываются меньшими, чем скорости диффузии ионов, а конкретные минимальные объемы пород, в пределах которых можно говорить о их петрографической однородности, могут рассматриваться как замкнутые системы.

ЛИТЕРАТУРА

- Зарицкий П. В. 1966. Об изоморфизме в природных карбонатах.— В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., изд-во «Наука».
- Минский Н. А. 1967. О связи вторичной минерализации осадочных пород с тектонической активностью.— Изв. АН СССР, серия геол., № 9.
- Гухин Л. Б. 1953. Основы литологии. Л.— М., Гостоптехиздат.
- Rosenberg P. E. 1967. Subsolidus reactions in the system $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—FeCO}_3$ between 350° and 550° C.— Am. Miner., 52.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОГО ВНУТРИСЛОЙНОГО РАСТВОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АКЦЕССОРНЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ ФОРМИРОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

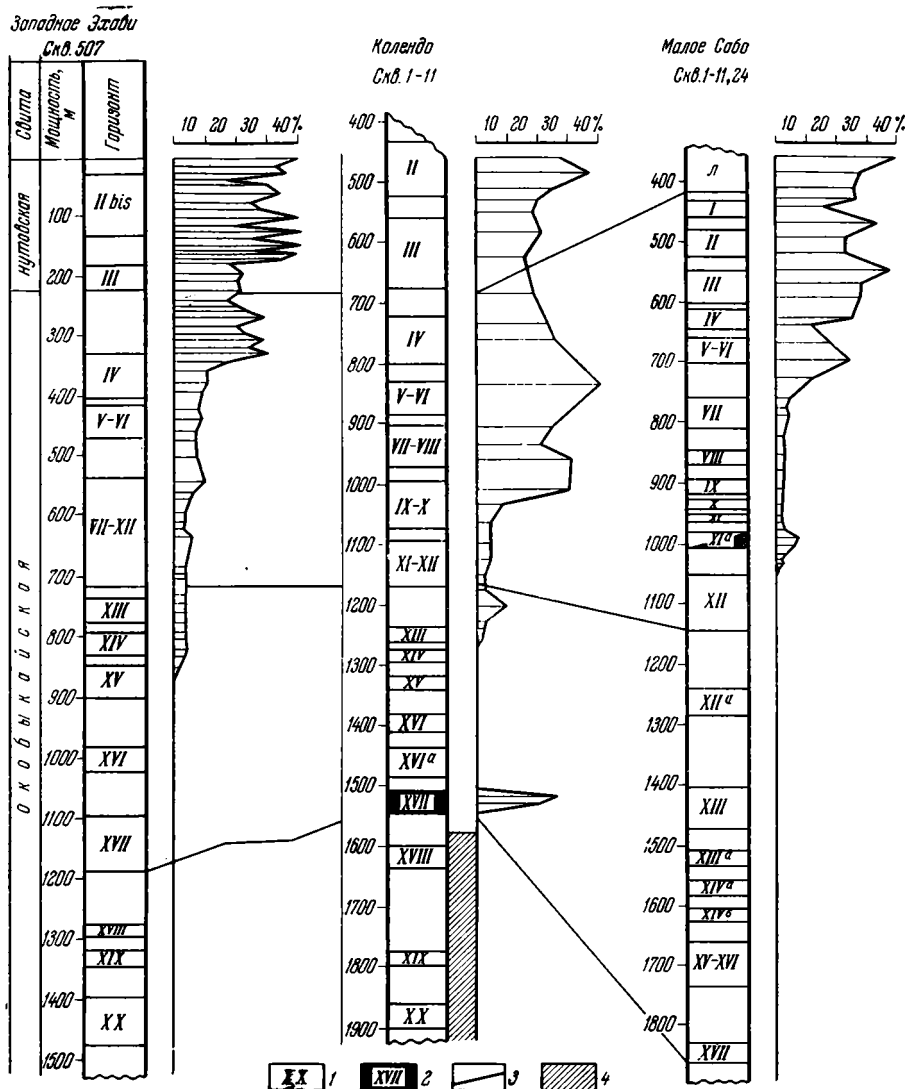
Р. М. ЮРКОВА

Приход нефти, вытесняющей воду из порового пространства коллекторов, ведет к резкому изменению условий постседиментационного существования пород, что несомненно отражается на течении процессов вторичного минералообразования. Как известно, процессы минералообразования в осадочной породе протекают в присутствии поровой воды. Следует ожидать, что вытеснение поровой воды с приходом нефти приведет к торможению вторичных процессов в породе. Концепция «торможения» процессов аутигенного минералообразования из-за присутствия в породах нефти получила развитие в работах К. Р. Чепикова, Е. П. Ермоловой и Н. А. Орловой (1959, 1960, 1967), Г. Фухтбауера (Füchtbauer, 1961), Г. Милло (Millot, 1964), Г. Н. Перозио (1964, 1965), Т. Т. Клубовой (1966), Г. Э. Прозоровича (1967) и нашла применение в нефтяной геологии при оценке времени аккумуляции нефти в коллекторах. Методики, применявшиеся для оценки времени аккумуляции нефти по эпигенетическим изменениям пород, разбираются в работах Г. Э. Прозоровича (1967, 1968).

В данном сообщении обсуждаются результаты сравнительного изучения постседиментационных изменений пород-коллекторов XVII продуктивного горизонта Северного Сахалина в плане его распространения по нескольким нефтеносным и газоносным структурам.

Выбор и характеристика объекта исследований

Изучению постседиментационных изменений песчаников XVII горизонта предшествовали исследования, связанные с выяснением состава и характера вторичных изменений пород продуктивной толщи в целом. При этих исследованиях было установлено, что песчано-алевритовые породы продуктивной толщи представлены кварцево-полевошпатовыми грауваками с полиминеральным (хлорит, каолинит, гидрослюда, монтмориллонит) глинистым веществом, реже с карбонатом в цементе (Юркова, 1968). Минеральный состав этих пород как обломочной части, так и вторичных образований закономерно изменяется по разрезу. При этом отчетливо выявляется постепенное обеднение вниз по разрезу состава аллотигенных компонентов за счет исчезновения и замещения нестойких минералов (сфен, ильменит, гранаты, эпидот, полевые шпаты) и расшире-



Фиг. 1. Распределение эпидота в разрезах продуктивных отложений Северного Сахалина

1 — водонасыщенные горизонты; 2 — нефтенасыщенные горизонты; 3 — линии сопоставления стратиграфических горизонтов; 4 — горизонты пород с малоизученным минеральным составом

ние комплекса аутигенных образований. В пределах нефтяных залежей эта закономерность резко нарушается. Исчезновение нестойких компонентов и формирование аутигенных образований здесь сказывается очень замедленным по сравнению с обводненными участками нефтеносной толщи. Особенно отчетливо это замедление выявляется в глубоких продуктивных горизонтах, где некоторые из нестойких компонентов (сфен, эпидот) почти полностью исчезают по всей площади нефтеносного района (фиг. 1). Один из таких горизонтов (XVII) был выбран для исследований. Выбор XVII горизонта в качестве объекта исследований основывался также на том, что его отложения, сформированные в период обширной верхнемиоценовой трансгрессии, распространены на исследуемой площади повсеместно, довольно уверенно выделяются на разрезах неогена и содержат, по сравнению с остальными горизонтами продуктивной

Таблица 1

Сведения (средние значения) о глубинах залегания, свойствах подземных вод нефтей горизонта (по неопубликованным материалам ВНИГРИ)

Антиклинальные структуры	Пласты местной номенклатуры	Глубина залегания кровли пластов (м)	Удельный вес нефти (среднее минимальное значение, г/см ³)	Минерализация подземных вод (г/л)	Температура
Одопту	XX	2000—2300	0,848	24	Нет данных
Колендо	XVII	1360—1560	0,878	23	55
Восточное Эхаби (поднадвиг)	25	1300—1600	0,858	25	50
Восточное Эхаби (надвиг):					
северная часть	XVII	700—1400	0,848	16	45
центральная часть	XVII	400—800	0,864	19	20
Эхаби	XVII	750—900	0,865	21	28
Кыдыланы	X	1900—2150	Газ	10	65
Тунгор	XVII	1840—1960	»	24	60
Сабо	XVII	1800—1950	»	10	55
Малое Сабо	XVIII	1600—1960	»	10	58
» »	XVI	1400—1680	Вода	9	50

Примечание. Тип подземных вод — гидрокарбонатно-натриевый, по Сулину.

толщи, наибольшее количество нефтяных и газовых залежей (Клещев, 1966).

Изучаемый горизонт обычно состоит из трех-четырех песчаных пластов, разделенных тонкими глинистыми прослоями. Песчаные пласты сложены средне-мелкозернистыми песчаниками, которые часто содержат значительную (до 30%) примесь алевроитовых фракций. Мощность горизонта изменяется в широких пределах от 20 до 160 м и уменьшается к своду. Антиклинальные структуры, в пределах которых изучались породы исследуемого горизонта, а также сведения о глубинах его погружения, температурных условиях, составу и минерализации подземных вод и данные по удельному весу нефти перечислены в табл. 1. По данным ряда исследователей Северного Сахалина рассматриваемые антиклинальные структуры формировались одновременно с накоплением осадков (Алексейчик и др. 1963; Евдокимова, 1963; Саломатина, 1963; Клещев, 1966). Большинство из них были, в основном, сформированы к концу верхнего миоцена. Несколько отставала от них в своем росте Колендинская складка (Клещев, 1966).

Особенности постседиментационного преобразования песчаников XVII горизонта

Рассмотрение вторичных преобразований песчаников XVII горизонта дается дифференцированно по группам минеральных компонентов осадочной породы; обломочным породообразующим и акцессорным минералам, минералам глин и аутигенным образованиям. В плане распространения горизонта сравниваются различные участки: в пределах и за пределами нефтяных и газовых залежей, в сводовых частях и на крыльях структур с непродуктивным XVII горизонтом.

Обломочные породообразующие компоненты. Кварц и обломки пород не претерпевают заметных постседиментационных изменений. Полевые шпаты в песчаниках за контуром нефтяных залежей, а также на площади газоносных структур и структуры с непродуктивным XVII горизонтом замещаются либо кальцитом, либо каолинитом, реже хлоритом и не за-

тронуты процессами замещения или растворения в пределах нефтяных залежей. Разница в содержании полевых шпатов в породах в пределах и за пределами нефтяных залежей составляет от 7 до 22%.

Различно измененными в пределах и за пределами нефтяных залежей оказываются чешуйки биотита. В образцах из зоны нефтяных залежей можно наблюдать все стадии постепенного перехода биотита от интенсивно плеохроирующего и высоко двупреломляющего минерала с показателем преломления по $N_m=1,638-1,650$ в светло-зеленоватый слабо двупреломляющий почти изотопный хлоритоподобный минерал с $N_m=1,590-1,610$. Около трети всех чешуек биотита сохраняют интенсивный плеохроизм и высокое двупреломление. В песчаниках, расположенных за контуром нефтяных залежей и в пределах 2-ой (краевой) зоны нефтяной залежи Колендинского месторождения, по биотиту развиваются монтмориллонит и каолинит. Мало измененные разности биотита здесь встречаются сравнительно редко.

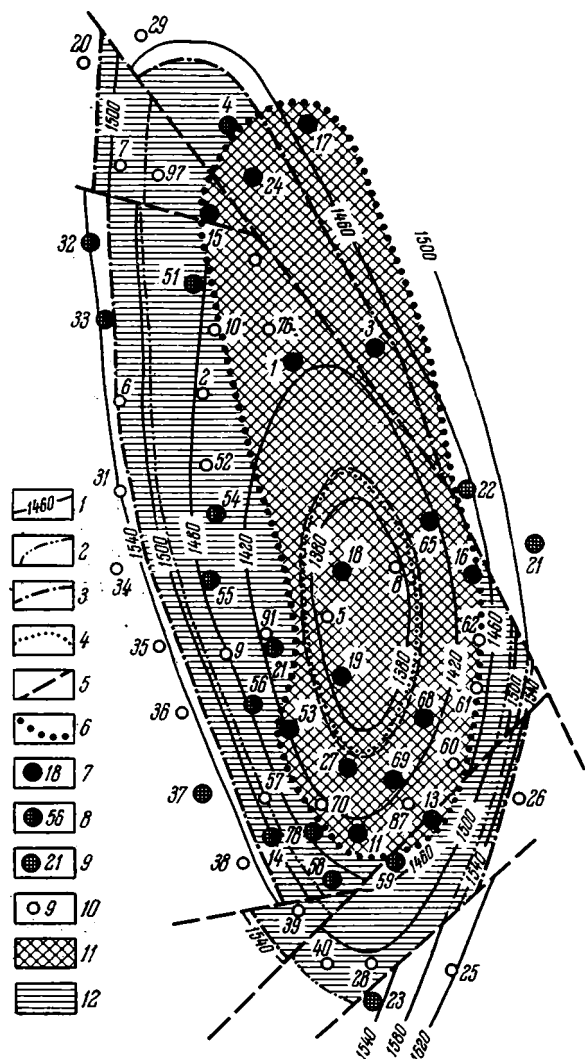
Акцессорные минералы. Почти во всех изучаемых образцах наблюдаются зубчатые и ступенчатые формы внутрислойного эпигенетического растворения эпидота, гранатов, сфена, а также переход сфена и ильменита в лейкоксен. Крупные зерна сфена чаще всего бывают раздроблены на мелкие обломки, которые постепенно покрываются пленкой лейкоксена. Содержание этих акцессорных минералов, неустойчивых в процессе внутрислойного эпигенетического растворения, оказываются резко повышенным в песчаниках в пределах залежей (табл. 2). Границей резкого увеличения количества сфена, эпидота, ильменита и низкопреломляющих гранатов в песчаниках на площади большинства рассматриваемых нефтеносных структур (Эхаби, Верхнее Эхаби, Одопту) служит контур нефтеносности залежей. На площади же Колендинской нефтеносной структуры в направлении от крыльев к своду содержание этих минералов в песчаниках резко меняется дважды: на границе и в средней части залежи (табл. 2, фиг. 2). Наиболее высокие содержания сфена, эпидота, ильменита и низкопреломляющих гранатов здесь характерны для песчаников 1-ой (центральной) зоны. В пределах второй (краевой) зоны количество этих минералов в песчаных породах снижается в 2—4 раза, оставаясь, однако, больше тех значений, которые наблюдаются за контуром

Таблица 2

Содержание минералов тяжелой фракции в песчаниках XVII горизонта

Местоположение образцов	Количество образцов	Аллотигенные минералы в порядке устойчивости (Косовская, 1962)					Тонкозернистые агрегаты анатаза
		сфен	эпидот	ильменит	гранаты с $N=1,737-1,770$	лейкоксен	
В пределах большинства рассматриваемых нефтяных залежей и 1-ой зоны Колендинской залежи	62	15—40	3—35	24—54	15—18	8—18	1—4
Во 2-ой зоне Колендинской залежи	29	3—9	2—8	7—16	10—15	15—35	1—7
За контуром нефтяной залежи	32	1—3	0—1	5—12	5—12	25—45	1—6
В пределах газовых залежей	17	1—2	0—1	3—12	4—12	25—38	1—7
За контуром газовых залежей	16	1—1	0—1	5—10	7—12	20—40	1—7
В сводовых частях структуры с непродуктивным XVII горизонтом	7	1—3	0—1	5—10	4	25—38	2—4
На крыльях структуры с непродуктивным XVII горизонтом	7	1—4	0—1	5—12	6	23—38	2—4

Примечание. Содержание эпидота, сфена и низкопреломляющих гранатов рассчитано в процентах от суммы прозрачных минералов; ильменита, лейкоксена и анатаза — в процентах от общего количества тяжелых минералов без пирита. Размерность фракций — 0,25—0,01 мм.



Фиг. 2. Схематическая структурная карта по кровле продуктивного горизонта месторождения Коллендо (вариант объединения «Сахалиннефть», 1966 г.)

- 1 — изогипсы кровли XVII горизонта;
- 2 — внутренний контур нефтеносности;
- 3 — внешний контур нефтеносности;
- 4 — контур газоносности;
- 5 — тектонические нарушения;
- 6 — границы 1-ой зоны (предполагаемый контур залежи 1-ой фазы аккумуляции нефти);
- 7 — 10 — местоположение образцов с содержанием сфена (цифры у кружков — номера скважин);
- 7 — с высоким (15—40%)
- 8 — с содержанием от 3 до 9%,
- 9 — с низким (1—3%);
- 10 — скважины, в разрезах которых песчаники XVII горизонта не изучались;
- 11 — зона песчаников с высоким содержанием сфена;
- 12 — зона песчаников с содержанием сфена от 3 до 9%

нефтяных залежей (табл. 2, фиг. 2). На площади газоносных структур и структуры с непродуктивным XVII горизонтом содержания рассматриваемых минералов в песчаниках варьируют в довольно узких пределах (0—1, 1—3, 3—12%), разных по величине тем значениям, которые фиксируются за контуром нефтяных залежей (табл. 2).

Резкое повышение содержания сфена, эпидота, ильменита и низкопреломляющих гранатов в песчаниках в пределах нефтяных залежей выявляется при изучении тяжелых фракций различной размерности: 0,25—0,01; 0,025—0,1; 0,1—0,01 мм. Во фракции 0,1—0,01 мм это повышение фиксируется наиболее отчетливо и, судя по результатам графической корреляции, не зависит от гранулометрии песчаников. Содержание тяжелых фракций в песчаниках в пределах нефтяных залежей изменяется от 0,17 до 1,0%, за контуром нефтяных залежей — от 0,16 до 0,86. Среднее (арифметическое) содержание в первом случае равно 0,68% (по 22 образцам), во втором — 0,56% (по 20 образцам). Фракции, обогащенные микроконкрециями пирита, при расчете средних величин не учитывались. Можно, по-видимому, предполагать, что какая-то часть зерен неустойчи-

Таблица 3

Рентгеноструктурная характеристика глинистого вещества песчаников XVII горизонта

Газоносный разрез (обр. 1220, наиболее типичный из девяти образцов)						Нефтеносный разрез (обр. 1108, наиболее типичный из одиннадцати образцов)					
Насыщенный глицерином		Прокаленный при $t=550^\circ$		Столбик после обработки HCl		Насыщенный глицерином		Прокаленный при $t=550^\circ$		Насыщенный после обработки LiCl	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
3	14,6	5	14,2			10	17,6				
5	10,0	10	10,1	1	9,8	1	14,2	3	13,3		
10	7,1	—	—	6	7,1	1	10,0	9	9,9	6	9,8
1	4,97	2	4,99	—	—	3	8,9	—	—	—	—
0,5	4,74	—	—	—	—	2	7,1	—	—	2	7,1
—	—	1	4,49	10	4,49	2	5,9	—	—	—	—
1	4,27	1	4,26	5	4,14	1	4,96	3	4,99	—	—
0,5	4,01	1	4,04	—	—	1	4,74	—	—	2	4,7
—	—	0,5	3,80	1	3,84	3	4,46	1	4,49	3	4,4
9	3,56	0,5	3,50	4	3,54	1	4,26	2	4,24	3	4,2
4	3,34	9	3,34	8	3,36	—	—	1	3,78	—	—
1	3,23	2	3,21	4	3,20	4	3,59	1	3,47	1	3,49
1	3,04	0,5	{ 3,05 2,82	2	2,98	5	3,34	10	3,34	8	3,34
1	2,82			1	2,75	0,5	3,25	3	3,20	4	3,17
1	2,56	1	{ 2,58 2,430	9	2,57	2	2,97	—	—	3	3,12
0,5	2,485	0,5		3	2,480	1	2,55	1	{ 2,59 2,430	1	2,56
2	2,388	—	—	4	2,337	1	2,451	—	—	1	2,43
1	2,294	—	—	2	2,294	1	2,229	1	2,270	1	2,35
1	2,140	1	2,132	1	2,199	1	2,144	1	2,120	1	2,11
—	—	—	—	2	2,124	2	1,980	1	1,990	2	1,971
3	2,001	2	1,994	1	1,990	1	1,818	1	1,818	2	1,796
—	—	1	1,886	1	1,889	1	1,663	1	1,672	2	1,684
1	1,796	1	1,799	2	1,818	1	1,549	1	1,545	2	1,642
3	1,663	2	1,663	4	1,663	1	1,501	0,5	1,508	2	1,540
1	1,542	0,5	1,533	2	1,535	2	1,378	1	1,378	4	1,493
1	1,494	1	1,497	6	1,488	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1	1,453	—	—	—	—	—	—
1	1,372	1	1,380								
1	1,339										
1	1,304										

вых аллотигенных минералов, растворенных и замещенных в песчаниках за контуром нефтяных залежей, в тяжелых фракциях этих пород по весу восполняются титаносодержащими аутигенными образованиями: лейкоксеном и агрегатами тонкозернистого анатаза. Такое предположение возникает при анализе данных табл. 2, из которой видно, что содержание лейкоксена и агрегатов тонкозернистого анатаза за контуром нефтяных залежей увеличивается в 2—3 раза (табл. 2).

Глинистые минералы. В песчаниках XVII горизонта повсеместно присутствует каолинит, близкий к упорядоченному (табл. 3). Он заполняет преимущественно центральные участки базально-порового пространства и имеет чешуйчатое розетковидное или вермикулитоподобное строение. В песчаниках газоносных участков, где каолинит преобладает,

Таблица 4

Химический состав (%) и показатели преломления карбонатов из песчаников XVII горизонта

Химический состав и преломление по номеру	В 1 зоне нефтяной залежи Колендинского месторождения		Во 2 зоне нефтяной залежи Колендинского месторождения		За контуром нефтяной залежи Колендинского месторождения		В пределах газовой залежи Тунгорского месторождения	Непродуктивный пласт Мало-Сабинской структуры	
	1207/1	1207/2*	1232/2	1232/3*	1201	1160/2	1250	в своде	на крыльях
Нерастворимый остаток	38,20	41,02	75,76	35,43	81,15	67,66	73,02	74,60	64,88
Al ₂ O ₃	1,31	1,48	1,83	1,65	0,77	—	0,61	—	—
Fe ₂ O ₃	0,72	1,47	2,01	0,44	0,29	0,57	1,92	0,36	0,41
FeO	20,88	20,03	6,08	24,66	2,16	1,92	2,52	0,89	1,45
CaO	3,18	2,97	1,48	3,66	4,95	13,03	5,03	10,66	16,28
MgO	3,73	4,20	1,06	3,97	0,53	1,49	2,55	—	—
MnO	0,43	0,37	0,16	0,45	0,04	0,11	0,08	0,14	0,07
CO ₂	17,35	18,25	6,17	21,65	5,20	12,90	8,85	9,0	14,0
P ₂ O ₅	—	—	0,11	—	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Сумма	85,88	90,04	94,66	91,91	95,87	97,69	94,60	95,66	97,10
CaCO ₃	13,2	11,8	16,5	12,2	76,1	80,6	48,5	92,0	92,3
MnCO ₃	1,6	1,3	1,8	1,3	0,5	0,6	0,7	1,0	0,3
MgCO ₃	7,8	14,7	15,2	12,1	4,5	10,4	28,8	—	—
FeCO ₃	77,4	72,2	66,5	74,4	18,6	8,4	22,0	7,0	7,4
<i>No</i>	>1,78	>1,78	1) >1,78 2) 1,659 ± 0,002	>1,78	1) >1,78 2) 1,659 ± 0,002	1,690 ± 0,002	1,690 ± 0,002	1,659 ± 0,002	1,659 ± 0,002

* Приводится химический состав карбонатов тяжелой фракции размерностью 0,25—0,01 мм; удельный вес фракции более 2,89.

наблюдаются самые крупные его чешуйки и агрегаты. Монтмориллонит и гидрослюда в пределах нефтяных залежей присутствуют в базально-поровом цементе песчаников в виде тонкочешуйчатой массы с беспорядочной ориентировкой глинистых частиц. В песчаниках, за пределами залежей, они часто окружают тонкими, ярко поляризующими каемками обломочные зерна, а в базальном цементе отличаются одинаковой оптической ориентировкой чешуек. В породах газоносных структур монтмориллонит отсутствует. За пределами нефтяных залежей на площади газоносных и непродуктивных структур в породах песчаников присутствуют аутигенные образования светло-зеленого хлорита, беспорядочно агрегатного, розетковидного или сферолитового строения с $Nm=1,616$.

Карбонаты. Судя по показателю преломления и данным термографического и химического анализов в составе карбонатов песчано-алевролитовых пород XVII горизонта присутствуют железистый карбонат типа кальциево-сидероплезита, кальцит и анкерит (табл. 4). Диагенетический пелитоморфный кальциево-сидероплезит встречается в песчаниках повсеместно. Он развивается по биотиту, рассеян или образует скопления в поровом пространстве пород. Особенно много кальциево-сидероплезита наблюдается в породах на площади нефтяных залежей — до 15%. Базально-зернистый кальцит развит в цементе пород за контуром нефтяных залежей и на площади структуры с непродуктивным XVII горизонтом. Редкие выделения мелкозернистого кальцита наблюдаются также в породах песчаников 2-ой зоны Колендинской нефтяной залежи. Ясно кри-

сталлический анкерит встречается только в песчаниках газоносных структур.

Пирит. Пирит в песчаниках XVII горизонта присутствует в виде микроконкреций, развитых по растительным остаткам и фемическим минералам или рассеянных в глинистом веществе цемента. Обилие пирита (до 50—90% тяжелой фракции) наблюдается в породах по периферии нефтяных залежей и вдоль контура 2-ой зоны Колендинской залежи.

Ангидрит. Сферолитовые агрегаты ангидрита, наблюдаемые в единичных порах песчано-алевролитовых пород, встречаются на площади как нефтеносных, так и газоносных структур и независимо от положения пород относительно контура залежи. Нефти залежей, где в породах присутствует ангидрит, отличаются повышенным содержанием серы, а законтурные подземные воды — повышенным содержанием сульфатов (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Содержание серы и сульфидов в XVII горизонте

Структура	S _{макс}	Сульфаты, мг/л	Ангидрит
Колендо	0,45	20—30	Отсутствует
Эхаби	0,30	20—30	»
Верхнее Эхаби (надвиг)	0,60	50—80	Присутствует
Верхнее Эхаби (поднадвиг)	1,6	Нет данных	»
Тунгур	Газ	50—80	»

Обсуждение результатов

Приведенные выше данные показывают, что песчаники XVII горизонта на различных участках в плане его распространения имеют неодинаковую степень постседиментационного преобразования (табл. 6, см. табл. 2). Менее всего изменены вторичными процессами песчаники в пределах нефтяных залежей. Постседиментационное изменение этих пород выражается, во-первых, в постепенном переходе биотита в хлоритоподобный минерал и в начальном развитии процессов внутрислойного эпигенетического растворения неустойчивых акцессорных минералов (эпидот, сфен, низкопреломляющие гранаты, ильменит); во-вторых, в раскристаллизации тонкодисперсного седиментационного каолинита в чешуйчатый; в-третьих, в образовании диагенетических сидероплезита, пирита и небольшого количества лейкоксена и тонкозернистого анатаза.

На площади нефтяной залежи Колендинского месторождения такое вторичное изменение песчаников наблюдается только в пределах 1 зоны. В песчаниках 2 зоны этой залежи, кроме перечисленных выше новообразований, присутствуют монтмориллонит и каолинит, развитые по биотиту, в порах — агрегаты бледно-зеленого хлорита, тонкие, ориентированные вокруг обломков, яркополяризующие пленки гидрослюда и монтмориллонита и редкие выделения мелкозернистого кальцита. Содержание аллотигенных минералов, неустойчивых в процессе внутрислойного эпигенетического растворения и замещения (сфен, эпидот, ильменит, низкопреломляющие гранаты), здесь уменьшается в 2—3 раза.

Примерно во столько же раз возрастает количество лейкоксена и тонкозернистого анатаза (см. табл. 2). Более всего изменены вторичными процессами песчаники за пределами нефтяных залежей, а также на площади газоносных структур и структуры с непродуктивным XVII горизонтом. Здесь, кроме перечисленных выше новообразований, наблюдаются

Таблица 6

Состав и последовательность образования аутигенных минералов в песчаниках XVII горизонта

Стадии аутигенного минералообразования	В пределах большинства рассматриваемых нефтяных залежей и в I зоне нефтяной залежи Колендинского месторождения	Во 2 зоне нефтяной залежи Колендинского месторождения	За пределами нефтяных залежей и на площади структуры с непродуктивным горизонтом	В пределах газовых залежей	За пределами газовых залежей	Содержание аллотигенного сфена (в %)
Поздний диагенез — начальный эпигенез	Пирит, пелитоморфный кальциево-сидероплезит, чешуйчатый каолинит в порах, лейкоксен, тонкозернистые агрегатные образования анатаза, хлорит по биотиту					15—40
	1 фаза аккумуляции нефти	Аккумуляции нефти не было				
Начальный эпигенез		Пирит по периферии I зоны нефтяной залежи Колендинского месторождения	Нет			2—3
		Лейкоксен				
		Тонкозернистые агрегатные образования анатаза				
		Монтмориллонит и каолинит, развитые по биотиту				
		Бледно-зеленый хлорит в порах				
		Редкие выделения мелкозернистого кальцита		Нет		
		2 фаза аккумуляции нефти	Аккумуляции нефти не было			
			Пирит по периферии всех нефтяных залежей	Нет		
		Базальный зернистый кальцит	Базальный зернистый анкерит			
		Каолинит по полевым шпатам				1—3

базальный зернистый кальцит и анкерит, а также каолинит, развивающийся по полевым шпатам. Содержание ильменита и низкопреломляющих гранатов в песчаниках этих участков заметно уменьшается, а эпидота и сфена падает до 3%. Увеличивается содержание аутигенных титанистых образований (см. табл. 2). Если судить по составу и строению аутигенных образований, а также по степени сохранности неустойчивых к процессам внутрислойного эпигенетического растворения и замещения аллотигенных минералов [для оценки стадии эпигенетического изменения песчаников использовались петрографо-минералогические критерии, предложенные А. Г. Коссовской (1962) и Г. Н. Перозии (1965, 1966)], то можно сказать, что постседиментационное преобразование песчаников, расположенных в пределах большинства нефтяных залежей и в I зоне Колендинской залежи, находится на стадии позднего диагенеза — ранних этапах начального эпигенеза, за контуром нефтяных залежей на площади газоносных структур и структур с непродуктивным горизонтом — на более поздних этапах стадии начального эпигенеза.

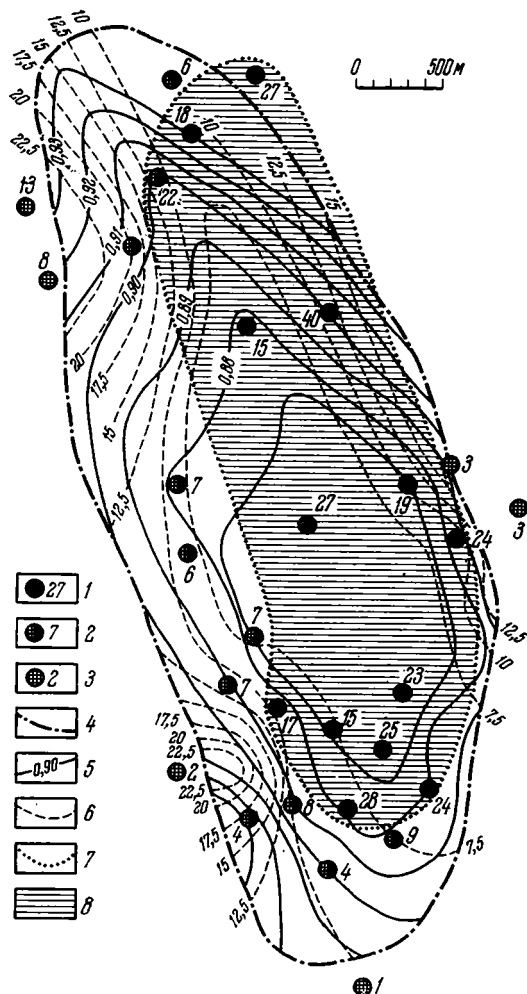
Таким образом, в результате проведенных исследований выявилась отчетливая приуроченность менее всего преобразованных постседимен-

тационными процессами песчаников при сходных геологических и гидро-геологических условиях их нахождения на исследуемой площади только к участкам в пределах нефтяных залежей. Это обстоятельство заставляет связывать отставание вторичного изменения пород с присутствием в них нефти, которая по представлению исследователей, выдвигающих концепцию «торможения», является крайне неблагоприятной средой для течения процессов эпигенетического растворения и замещения неустойчивых компонентов и аутигенного минералообразования (см. введение). Замедление хода постседиментационных процессов в породах, расположенных в пределах газовых залежей, исследованиями не выявляется. Возможно, это связано с недавней аккумуляцией газа в рассматриваемых ловушках. Отставание в степени вторичного изменения нефтеносных пород фиксируют различные компоненты обломочной и цементирующей массы пород, но нагляднее всего — аллотигенные минералы тяжелой фракции, что, возможно, объясняется меньшей растянутостью и длительностью процессов внутрислойного эпигенетического растворения и замещения этих минералов по сравнению с преобразованиями биотита или глинистого вещества цемента. Лучше всего, по-видимому, в нефтегазоносных песчаниках сохраняются от внутрислойного растворения и исчезновения титанистые минералы: сфен и ильменит. Эти минералы для рассматриваемых продуктивных отложений предстают как индикаторы нефтенасыщенных песчаников. Наиболее чутким и удобным для исследований индикатором можно, по-видимому, считать сфен. Обсуждаемые результаты исследований позволяют говорить, что содержание его в песчаниках не зависит от их гранулометрического состава и положения в разрезе продуктивного горизонта, а в пределах большинства рассматриваемых нефтяных и газовых залежей (кроме Колендо), также от положения образцов на структуре. По содержанию сфена в тяжелых фракциях песчаников представляется возможным количественно выразить отставание в степени вторичного изменения песчаников, которое наблюдается в пределах нефтяных залежей, и, следовательно, более объективно подойти к оценке времени аккумуляции нефти в ловушках.

Возможная геологическая интерпретация результатов исследования

При рассмотрении полученных данных в свете концепции торможения вторичных процессов в породах-коллекторах из-за присутствия в них нефти сделана попытка наметить фазы и время аккумуляции нефти в ловушках XVII горизонта. Результаты оценки времени и фаз аккумуляции нефти показаны в табл. 6. При этой оценке одинаковая степень постседиментационного преобразования песчаников на площади большинства рассматриваемых нефтяных залежей расценивалась как результат формирования залежей в одну (не очень длительную) фазу аккумуляции нефти. При этом предполагалось, что те постседиментационные изменения, которые наблюдаются в нефтенасыщенных песчаниках, возникли до прихода в них нефти. Две, различно измененные вторичными процессами зоны песчаников в пределах залежи Колендинского месторождения трактовались как следствие двухфазной аккумуляции нефти в ловушке. Учитывая одинаковый характер постседиментационного преобразования, принималось, что аккумуляция нефти в I зоне залежи Колендинской складки (I фаза) совпадала по времени с аккумуляцией нефти в ловушках большинства рассматриваемых структур (Эхаби, Восточное Эхаби, Одопту).

Контур нефтеносности залежи I фазы аккумуляции нефти в ловушке Колендинской антиклинальной структуры находился примерно на уровне



Фиг. 3. Содержание сфена в нефтенасыщенных породах и физико-химические особенности нефтей (газоносная залежь XVII горизонта месторождений Колендо)

- 1 — 3 — положение изученных образцов: 1 — в 1-й зоне современной залежи,
2 — во 2-ой зоне залежи,
3 — за контуром залежи (цифры — содержание сфена, %);
4 — контур нефтеносности современной залежи;
5 — изолинии удельного веса нефти;
6 — то же, содержания в нефтях силикатевых смол;
7 — предполагаемый контур залежи 1-ой фазы аккумуляции нефти;
8 — площадь залежи 1-ой фазы

изогипсы — 1450 м. Сравнительно с современным планом залежь 1 фазы несколько смещалась к северо-востоку (см. фиг. 2). В узкой зоне пород вдоль предполагаемого контура этой залежи (скв. 13, 15, 16, 17, 51, 53, 59) наблюдается повышенное содержание аутигенного пирита, характерное для краевых частей современных нефтяных залежей.

В северо-восточной части Колендинской структуры, где контур залежи 1 фазы совпадал или несколько выходил за пределы современной залежи, гипергенное изменение нефтей было, по-видимому, более продолжительным, чем на остальных участках структуры. Следовательно, в этой части современной залежи можно ожидать некоторого увеличения удельного веса нефти, что, судя по данным Б. К. Остистого (1967 г.), на самом деле и происходит (фиг. 3).

Аномально высокие содержания сфена в породах на участках скважин 32 и 33, более характерные для 2 зоны залежи, чем для структурных частей нефтяного месторождения, можно, очевидно, связать с недавней (или незавершенной) стабилизацией здесь водо-нефтяного контакта.

Время пребывания нефти в залежах оценивалось исходя из того, что с аккумуляцией нефти процессы вторичного изменения песчаников прекратились полностью. В непрерывном разрезе продуктивной толщи оты-

свивался такой горизонт или уровень, степень постседиментационного преобразования песчаников которого близка или равна степени вторичного изменения нефтенасыщенных песчаников XVII горизонта. Если принять, что вся сумма постседиментационных изменений песчаников до прихода в них нефти накапливалась равномерно за какой-то определенный геологический отрезок времени, то возраст песчаников выбранного уровня и, следовательно, время их вторичных изменений можно приравнять ко времени, которое прошло с момента отложения нефтесодержащих пород до аккумуляции в них нефти. Постседиментационное преобразование песчаников в пределах нефтяных залежей XVII горизонта соответствует характеру вторичного изменения этих пород в вышележащих (I—IV по Эхабинской номенклатуре) непродуктивных горизонтах. Длительность пребывания нефти в ловушках большинства рассматриваемых структур и в 1-й зоне залежи Колендинской складки оценивалось как разница во времени формирования отложений XVII и I—IV горизонтов, взятых на одной и той же структуре с относительно спокойным строением (например, на Эхабинской). Эта разница со второй половины миоцена и до конца миоцена — начала плиоцена может трактоваться в пределах от 1 до 3 млн. лет. Таким образом, 1-ая фаза аккумуляции нефти по времени приходится на верхний плиоцен. Время же 2-й (более поздней фазы аккумуляции нефти) в этом случае можно, по-видимому, оценивать как постплиоценовое. Следует заметить, что оценка времени аккумуляции нефти, показанная в настоящем сообщении, построена на ряде допущений (полное прекращение процессов вторичного минералообразования в породах в присутствии нефти, равномерное во времени течение процессов постседиментационного изменения пород и др.), носит опытный и в достаточной мере предположительный характер. Тем не менее она вполне согласуется с оценкой времени аккумуляции нефти в ловушках XVII горизонта, которую дали В. С. Ковальчук и Т. И. Евдокимова (1967), рассматривая историю формирования нефтяных залежей с тектонических, литологических, гидрогеологических и геохимических позиций. Эти исследователи связывают основную миграцию углеводородов со временем усиления тектонических движений в Сахалинскую фазу складкообразования в конце плиоцена — начале постплиоцена.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексейчик С. Н., Гальцев-Безюк С. Д. и др. 1963. Тектоника, история геологического развития и перспективы нефтегазоносности Сахалина.— Труды Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, вып. 217.
- Евдокимова Т. И. 1963. Тектоника Восточно-Эхабинского месторождения и ее влияние на образование и разрушение нефтяных залежей.— Там же, вып. 224.
- Клещев В. А. 1966. Формирование и закономерности размещения месторождений нефти и газа в верхнемиоценовых отложениях северо-восточной части о-ва Сахалина.— Автореф. канд. дисс. М.
- Клубова Т. Т. 1966. Роль глинистых минералов в преобразовании органического вещества и формировании порового пространства коллекторов. М., изд-во «Наука».
- Ковальчук В. С., Евдокимова Т. И. 1967. Некоторые закономерности формирования и размещения газонефтяных залежей северо-восточного Сахалина.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., изд-во «Недра».
- Коссовская А. Г. 1962. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилуйской впадины и Западного Верхоянья.— Труды ГИН АН СССР, вып. 63.
- Орлова Н. А. 1968. Структурные особенности и петрографический состав нефтеносных и водоносных пластов в отложениях девона и карбона Татарии, Башкирии и Куйбышевского Заволжья.— В кн.: Аннотации работ по геологии нефти и газа за 1967 год. М., изд-во «Наука».
- Пероziо Г. Н. 1964. Эпигенез терригенных осадочных пород юры и мела центральной и юго-восточной части Западно-Сибирской низменности.— Автореф. канд. дисс. М.
- Пероziо Г. Н. 1965. Рентгеновское изучение аутигенных минералов индикаторов различных стадий преобразования гранулярных коллекторов на примере изучения ряда месторождений Западно-Сибирской низменности.— В кн.: Вопросы классифи-

- кации и методика изучения коллекторов нефти и газа. Доклады к II Всесоюзному совещанию по трещинным коллекторам нефти и газа. М., изд-во «Недра».
- Перозио Г. Н., Мандрикова Н. Т.* 1966. Изоморфизм в карбонатах и его значение для решения некоторых генетических вопросов.— В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., изд-во «Наука».
- Прозорович Г. Э.* 1967. К методике определения времени формирования месторождений нефти по эпигенетическим изменениям пород продуктивных пластов.— Бюлл. Науч.-техн. информ., серия геол. м-ний полезных ископаемых, региональная геол. вып. 2.
- Прозорович Г. Э.* 1968. Литология нефтегазоносных меловых отложений центральных и северных районов Западно-Сибирской плиты.— Автореф. докт. дисс. Томск.
- Саломатина Л. Н.* 1963. Условия формирования локальных структур Эрри и Сабо и приуроченных к ним газозоносных залежей.— Труды Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, вып. 224.
- Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А.* 1959. Эпигенные минералы, как показатели времени прихода нефти в песчаные промышленные коллекторы.— Докл. АН СССР, 125, № 5.
- Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А.* 1960. Эпигенные минералы в песчаных породах продуктивных горизонтов и их влияние на коллекторские свойства (районы Второго Баку).— Труды ИГ и РГИ, 1.
- Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А.* 1967. Некоторые результаты изучения аутигенных минералов с целью определения относительного времени прихода нефти в породы-коллекторы.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., изд-во «Недра».
- Юркова Р. М.* 1968. Терригенные минералы ассоциации неогена Северного Сахалина.— Литол. и полезные ископ., № 5.
- Füchtbauer H. V.* 1961. Zur Quarzneubildung in Erdöllagerstation.— Erdöl und Kohle, 14, № 3.
- Millot G.* 1964. Geologie des argiles. Paris.

Предисловие	5
А. Г. Коссовская, В. Д. Шутов. Проблема эпигенеза	9
Глинистые минералы — основные индикаторы физико-химических и термодинамических условий формирования терригенных пород	
А. Г. Коссовская, В. А. Дриц, Т. Н. Соколова. О специфике формирования глинистых минералов в разных фациально-климатических обстановках	35
В. Д. Шутов, В. А. Дриц, Б. А. Сахаров. Динамика преобразования монтмориллонита в гидрослюду при региональном эпигенезе	54
В. И. Муравьев, Б. А. Сахаров. Экспериментальное моделирование эпигенетической гидрослюдизации монтмориллонита	62
А. Г. Коссовская, В. А. Дриц. Вопросы кристаллохимической и генетической классификации слюдистых минералов осадочных пород	71
В. А. Дриц. Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд	96
В. А. Дриц, В. Е. Тепикин, В. А. Александрова. Построение структурных моделей триоктаэдрических слюд и структуры железистого биотита	111
В. И. Муравьев, А. Л. Салынь. Динамика кристаллохимического преобразования хлорита в эпигенезе	121
Эволюция минералов с каркасными структурами в различные стадии осадочного породообразования	
М. Я. Кац, М. М. Кац, А. А. Рассказов. Динамика изменения плотностных свойств кварца в процессе минералогического «вырезания» пород. Математическое и экспериментальное моделирование процесса	128
В. И. Муравьев. Карбонаты терригенных пород — индикаторы стадий постседиментационного преобразования	145
Р. М. Юркова. Использование явления эпигенетического внутрислойного растворения некоторых акцессорных минералов для установления времени формирования нефтяных месторождений	154

CONTENTS

Foreword	5
<i>A. G. Kossovskaya, V. D. Shutov</i> , Epigenesis problem	9
Clay minerals as the main indicators of physico-chemical and thermodynamical conditions of formation of terrigenous rocks	
<i>A. G. Kossovskaya, V. A. Dritz, T. N. Sokolova</i> . On specific of formation of clay minerals in different facial-climatic environments	35
<i>V. D. Shutov, V. A. Dritz, B. A. Sakharov</i> . Dynamics of transformation of montmorillonite into hydromica in regional epigenesis	54
<i>V. I. Muraviev, B. A. Sakharov</i> . Experimental modelling of epigenetic hydromicatisation of montmorillonite	62
<i>A. G. Kossovskaya, V. A. Dritz</i> . Types of hydromicas of sedimentary rocks and their genetic importance	71
<i>V. A. Dritz</i> . Regularities of crystallochemical structure of trioctahedral micas	96
<i>V. A. Dritz, V. E. Tepikin, V. A. Alexandrova</i> . Construction of structural models of trioctahedral micas and the structures of ferruginous biotite	111
<i>V. I. Muraviev, A. L. Salyn</i> . Dynamics of crystallochemical transformation of chlorite in epigenesis	121
Evolution of minerals with framework structures at various stages of sedimentary rock formation	
<i>M. Ya. Katz, M. M. Katz, A. A. Rasskazov</i> . Dynamics of changing density properties of quartz in the process of mineralogical «ripening» of rocks. Mathematical and experimental modelling	128
<i>V. I. Muraviev</i> . Carbonates of terrigenous rocks as indicators of postsedimentary transformation stages	145
<i>R. M. Yurkova</i> . The use of epigenetic interlayer solution of some accessory minerals for establishing the time of formation of oil deposits	154

Проблема эпигенеза. Коссовская А. Г., Шутов В. Д. «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970 г., 9—34.

Рассматриваются основные направления, по которым развиваются в последнее десятилетие исследования по проблеме эпигенеза в СССР. 1. Изучение эпигенетической зональности в строении мощных толщ осадочных пород различного возраста и различных тектонических регионов. 2. Принципы стадийного анализа и минеральные индикаторы различных стадий эпигенеза. 3. Фации регионального эпигенеза, связывающие основные петрографические свойства неизмененных терригенных пород с «родственными» фациями регионального метаморфизма. Рассматривается история преобразования в эпигенезе минерального состава пяти главных семейств терригенных пород: кварцевых песчаников с каолинитовыми глинами, кислых аркоз с гидрослюдистыми глинами, средних аркоз с хлорит-вермикулит-гидрослюдистыми глинами, литокластических песчаников с полимиктовыми глинами и вулканогенных граувакк. 4. Некоторые практические аспекты использования исследований по эпигенезу для решения ряда проблем рудной и нефтяной геологии.

Иллюстраций 7, библи. 69 назв.

УДК 552.14—549.905.3

О специфике формирования глинистых минералов в разных фациально-климатических обстановках. Коссовская А. Г., Дриц В. А., Соколова Т. Н. «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970 г., 35—53.

Приводятся материалы, характеризующие состав глинистых минералов цемента песчаников и ассоциирующихся с ними глин в различных петрографических типах граувакк пермской угленосной формации Печорского бассейна и одновозрастных красноцветных отложений меленосной формации Оренбургского Приуралья. Рассматриваются ассоциации глинистых минералов диабаз-спилитовых и фельзитовых граувакк в различных фациальных обстановках и обсуждаются общие закономерности, обуславливающие специфику состава глинистых образований в гумидной и аридной областях.

Табл. 8, иллюстраций 2, библи. 23 назв.

УДК 552.14—549.905.1

Динамика преобразования монтмориллонита в гидрослюду при региональном эпигенезе. Шутов В. Д., Дриц В. А., Сахаров Б. А. «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970 г. 54—61.

Проведено изучение однородных туфогенных прослоев, распределенных в мощном разрезе угленосной формации Караганды с целью выяснения закономерностей изменения первичного материала с глубиной погружения (давление, температура). Туфогенные прослои в верхних частях разреза представлены монтмориллонитом. С увеличением глубины происходит последовательное увеличение слюдяного компонента. Слюдизация монтмориллонита проходит через стадию упорядоченного смешанно-слоистого минерала ректоритового типа.

Таблиц 1, иллюстраций 2, библи. 5 назв.

УДК 550.41+551.25

Экспериментальное моделирование эпигенетической гидрослюдизации монтмориллонита. Муравьев В. И., Сахаров Б. А. «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970 г., 62—70.

Проведенные экспериментальные исследования по насыщению монтмориллонита калием показали, что сорбция калия происходит с тенденцией к упорядоченному, через слой, внедрению калия в межслоевые промежутки монтмориллонита.

По-видимому, сорбционная природа захвата калия монтмориллонитом лежит в основе эпигенетического формирования ректорита.

Таблиц 1, иллюстраций 3, библи. 8 назв.

УДК 552.14+549.905.1

Вопросы кристаллохимической и генетической классификации слюдяных минералов осадочных пород. Коссовская А. Г., Дриц В. А. «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970 г., 71—95.

Предлагается классификация гидрослюдов, встречающихся в осадочных породах, основанная на их структурных особенностях и химизме. Рассматриваются процессы образования гидрослюдов на различных стадиях диагенеза и эпигенеза, связанные с отрицательной трансформацией обломочных триоктаэдрических и диоктаэдрических слюд, положительной трансформацией монтмориллонитов и явлениями синтеза. Приводятся основные типы парагенетических ассоциаций глинистых минералов с участием гидрослюдов, позволяющие судить об их генезисе в различных типах осадочных образований.

Таблиц 1, библи. 35 назв.

УДК 549.623.5+548.31

Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд. Дриц В. А. «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970 г., 96—110.

На основании результатов изучения структуры высокожелезистого биотита и обобщения литературных данных рассмотрены общие закономерности строения триоктаэдрических слюд, позволившие по данным химического состава и параметрам ячейки строить структурные модели триоктаэдрических слюд, близкие к реально существующим.

Таблиц 4, библи. 28 назв.

Построение структурных моделей триоктаэдрических слюд и структуры железистого биотита. Дриц В. А., Тепикин В. Е., Александрова В. А. «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970 г., 111—120.

Проведено детальное изучение структуры высокожелезистого биотита, октаэдрическими катионами которого являются преимущественно Fe^{2+} , а тетраэдрическими — Si, Al. Приводятся соображения о способах расчета моделей структур биотита.

Таблиц 4, библиограф. 9 назв.

УДК 551.25+549.905.1

Динамика кристаллохимического преобразования хлорита в эпигенезе. Муравьев В. И., Салынь А. Л. «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970 г., 121—127.

В разрезе пермо-триаса горного Мангышлака, мощностью более 6000 м, исследовались аутигенные хлориты. Состав исходного обломочного материала во всем разрезе достаточно близок и отвечает кварцевым грауваккам. Тожество исходного материала в разрезе определило относительное постоянство состава аутигенных образований в том числе и хлоритов.

Расчет структурных формул хлоритов из различных участков разреза позволил установить, что относительные количества магния в них возрастают с глубиной. Это объясняется изменяющимся во времени соотношением компонентов, участвующих в аутигенном минералообразовании.

Изменение магнезности хлоритов в зависимости от глубины залегания свидетельствует о их метастабильности в разрезе осадочных пород.

Табл. 3, иллюстраций 3, библиограф. 11 назв.

УДК 549.901.1+552.143

Динамика изменения плотностных свойств кварца в процессе минералогического «вызревания» пород. Математическое и экспериментальное моделирование процесса. Кац М. Я., Кац М. М., Рассказов А. А. «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970, 128—144.

На основе изучения природных кварцев и лабораторных экспериментов при механическом и химическом разрушении кварца установлено, что плотностные свойства обломочного кварца при разрушении в процессе седиментации изменяются. Зерна с дефектами структуры, газово-жидкими включениями, включениями органики и других более легких минералов имеют плотности меньше, а зерна с включениями более тяжелых минералов больше, чем плотность оптически чистых зерен. Разрушаемость оптически чистых зерен меньше, чем зерен как с меньшей, так и с большей плотностью, что обуславливает процесс вызревания обломочного кварца при разрушении в период седиментации; процент оптически чистых зерен при этом увеличивается. Проведено математическое моделирование этого процесса.

Таблиц 4, иллюстраций 7, библиограф. 10 назв.

УДК 551.25+549.905.1+548.4

Карбонаты терригенных пород — индикаторы стадий постседиментационного преобразования. Муравьев В. И. «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970 г., 145—153.

Характер структуры карбонатного цемента обломочных пород отражает условия кристаллизации карбоната или перекристаллизации его при повышенных температурах и давлениях. Можно выделить две группы структур карбонатного цемента: 1) структуры свободной поровой кристаллизации и 2) структуры перекристаллизации. Первая группа включает в себя все многообразие структурных типов карбонатного цемента. Степень раскристаллизованности и характер кристалликов в этой группе определяются дисперсной или ионной примесью в маточных растворах.

При повышенных температурах и давлениях возникают структуры перекристаллизации. На этой стадии формирование крупнозернистых структур не сопровождается коррозией обломочных зерен, а количества изоморфных примесей могут быть использованы для палеотемпературных построений.

Иллюстраций 7, библиограф. 4 назв.

УДК 551.25

Использование явления эпигенетического внутрислойного растворения некоторых аксессуарных минералов для установления времени формирования нефтяных месторождений. Юрко-ва Р. М.; «Эпигенез и его минеральные индикаторы», вып. 221, 1970 г., 154—166.

Изучались отложения одного из продуктивных горизонтов (XVII) Северного Сахалина. В плане распространения горизонта по 10 конседиментационно сформированным антиклинальным структурам сравнивались участки в пределах и за пределами нефтяных и газовых залежей, в свде и на крыльях структур с непродуктивным XVII горизонтом. Выявлена отчетливая приуроченность менее всего преобразованных вторичными процессами пород к участкам в пределах нефтяных залежей. Здесь резко возрастает содержание полевых шпатов и аксессуарных минералов, сохранившихся от внутрислойного растворения и замещения, намного сокращается комплекс аутигенных образований. Результаты исследований использованы для оценки фаз и времени аккумуляции нефти.

Таблиц 6, иллюстраций 3, библиограф. 19 назв.

