

УДК 553.677(477:292.452)

ЗМІШАНОШАРУВАТІ СИЛКАТИ В ОСАДОВИХ ПОРОДАХ КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ

П. Білоніжка

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Висвітлено поширення, склад, структурні особливості та діагенетичні ознаки змішаношаруватих силікатів в осадових породах складчастих Карпат, Передкарпатського і Закарпатського прогинів на підставі комплексних мінералогічних досліджень і літературних даних. З'ясовано, що в Карпатському регіоні найбільше поширені неупорядковані змішаношаруваті утворення гідрослюда–монтморилоніт і менше – гідрослюда–хлорит та монтморилоніт–хлорит. У їхніх структурах чергування шарів мінералів відбувається за законом випадковості. У сколіті з ямненських пісковиків Карпат виявлено частково впорядковане перешарування гідрослюда з монтморилонітом. Змішаношаруваті утворення є проміжною ланкою в ряді стадійних трансформаційних перетворень одних тонкодисперсних шаруватих силікатів в інші та показниками фізико-хімічних умов утворення й перетворення осадових порід.

Ключові слова: осадові породи, змішаношаруваті утворення, трансформаційні перетворення, фізико-хімічні умови, Карпатський регіон.

Змішаношаруваті силікати значно поширені у крейдовому і палеогеновому фліші складчастих споруд Карпат, у міоценових піщано-глинистих і соленосних відкладах Передкарпатського і Закарпатського прогинів. Вони є в складі аргілітів, алевролітів, глин, мергелів, соляних порід, у цементі пісковиків і перебувають у тісній асоціації з іншими тонкодисперсними шаруватими силікатами, структура яких утворена сукупністю 2:1 шарів, розділених різними за природою і складом міжшаровими проміжками.

За кількістю чергування шарів змішаношаруваті утворення бувають дво- (*гідрослюда–монтморилоніт, гідрослюда–хлорит, монтморилоніт–хлорит*), рідше трикомпонентними (*гідрослюда–монтморилоніт–хлорит, каолініт–монтморилоніт–гідрослюда*) мінералами.

За способом чергування шарів серед змішаношаруватих фаз виділяють три типи: змішаношаруваті мінерали з неупорядкованою структурою, з частково впорядкованою та впорядкованою.

У змішаношаруватих мінералах з неупорядкованою структурою чергування шарів різних мінералів відбувається за законом випадковості. Це найбільше поширені змішаношаруваті утворення у верхній осадовій оболонці Землі, у тому числі й у Карпатському регіоні. Зокрема, неупорядковані змішаношаруваті утворення з гідрослюда–монтморилоніту, у яких різко переважають шари гідрослюда, поширені в аргілітах у крейдовому і палеогеновому фліші Карпат [1, 7, 8, 11], у теригенних глинистих породах добротівської

[5], соляних породах стебницької, воротищенської [2, 5, 6] і тираської [16, 17] світ Передкарпаття та солотвинської світи [3] Закарпаття.

Невпорядковані змішаношаруваті утворення гідрослюди з хлоритом наявні у фліші Карпат [7], а хлорит-монтморилонітового складу – у глинистій фракції баденської кам'яної солі Передкарпаття [16, 17].

На дифрактограмах глинистих фракцій $<0,001$ мм, виділених з осадових порід Карпатського регіону, змішаношаруваті утворення гідрослюда–монтморилоніт зумовлюють асиметричну будову базального відбиття гідрослюди з $d_{001} = 10$ Å і ускладнюють його з боку малих кутів рефлексами $10,0$ – $12,8$ Å. Після прожарювання проб за 600 °С ці рефлекси внаслідок стиснення структури монтморилоніту по осі *C* переміщуються до 10 Å. Після цього перше базальне відбиття гідрослюди стає чіткішим і більш симетричним. Унаслідок насичення проб етиленгліколем рефлекси $10,0$ – $12,8$ Å через набухання структури монтморилоніту переміщуються в бік малих кутів. На кривих ДТА спостерігають слабкий низькотемпературний ендотермічний ефект, інтенсивність якого зростає зі збільшенням вмісту монтморилонітових шарів у гідрослюді. У цьому випадку також зменшується вміст калію в глинистій фракції і збільшується вміст низькотемпературної води [2, 5, 7, 11].

Невпорядковані змішаношаруваті утворення гідрослюда–хлорит в осадових породах Карпатського регіону трапляються рідше. Для них характерні слабкі рефлекси $10,2$ – $10,5$ Å, іноді $12,0$ – $12,5$ Å, що ускладнюють перше базальне відбиття гідрослюди, ці рефлекси після термічної обробки не переміщуються до 10 Å [7]. У разі наявності невпорядкованого змішаношаруватого утворення монтморилоніт–хлорит на дифрактограмах вихідних препаратів спостерігають відбиття $14,2$ – $15,5$ Å, які після насичення проб етиленгліколем переміщуються до $17,1$ Å, а в термічно оброблених пробах фіксують відбиття $11,2$ – $12,4$ Å [16, 17]. Невпорядковані змішаношаруваті трикомпонентні фази в осадових породах Карпатського регіону не вивчені.

У змішаношаруватих утвореннях другого типу перешарування різних типів шарів відбувається з частковою впорядкованістю. Цей тип змішаношаруватої фази визначив В. Дріц [15] у сколіті, що відомий у кар'єрі ямненських пісковиків близько м. Сколе в Східних Карпатах і вперше описаний під цією назвою К. Смулковським 1936 р. [14].

На підставі комплексних рентгенометричних, термічних та інших методів аналізу У. Феношина [14] визначила, що сколіт є змішаношаруватим утворенням. У будові його структури беруть участь гідрослюди (А) і монтморилонітові (В) шари, перші з них переважають. В. Дріц [15] на підставі детального аналізу структури сколіту з'ясував, що чергування шарів гідрослюди і монтморилоніту складне. Зокрема, розміщення різного типу шарів у сколіті не є ні строго впорядкованим, оскільки нема численної серії базальних рефлексів, ні повністю невпорядкованим, бо на рентгенограмі природного взірця наявний рефлекс з міжплощинною відстанню 28 Å, що більше від товщини окремих шарів будь-якого з названих глинистих мінералів.

В. Дріц, використовуючи прямий метод Фур'є, кількісно оцінив порядок розміщення шарів у досліджуваній системі. Для цього він вивчав рентгенометричні характеристики орієнтованих препаратів природного, насиченого етиленгліколем і прожареного взірців сколіту. З'ясовано, що в структурі мінералу беруть участь шари гідрослюди з $d_{001} = 10$ Å (А-шари), монтморилоніту з $d_{001} = 12,5$ Å (В-шари) і монтморилоніту з $d_{001} = 15,5$ Å (С-шари). У випадку шарів типу В міжшаровий проміжок у монтморилоніті заселений молекулами води в один шар, а в шарах С – молекулами води товщиною в два шари.

Згідно з дослідженнями В. Дріца [15], у сколіті чергування шарів А і В відбувається переважно за законом АВ..., ААВ..., АВА... Два шари монтморилоніту типу В і С разом не трапляються, а перешаровуються тільки з шарами гідрослюди. Якщо знехтувати вмістом шарів типу С в суміші, то ідеальний порядок у чергуванні шарів гідрослюди і монтморилоніту в сколіті в першому наближенні можна виразити послідовністю ААВААВВАА... Шари монтморилоніту типу С чергуються тільки з шарами гідрослюди типу А: АСА..., АСА..., АСА, тобто кожний шар типу С оточений з двох боків шарами гідрослюди.

На думку В. Дріца, змішаношаруваті структури, утворені чергуванням слюдистих і монтморилонітових шарів з частковою впорядкованістю, значно поширені в природі; від сколіту вони можуть відрізнитися лише порядком чергування шарів або співвідношенням між ними.

Прикладом упорядкованих змішаношаруватих мінералів є ректорит, тарасовіт, коренсит і тосудит. У структурі перших двох мінералів відбувається закономірне чергування гідрослюдиного (А) і монтморилонітового (В) шарів за законом АВАВ... і ААВАААВ... Структура коренситу представлена впорядкованим чергуванням триоктаедричних хлоритових і сапонітових (вермикулітових) пакетів [9], структура тосудиту – чергуванням діоктаедричних шарів хлориту й монтморилоніту [10].

Ректорит і тарасовіт у досліджуваному регіоні не відомі.

Я. Яремчук, С. Гринів, А. Галамай [16, 17] визначили коренсит у глинистій фракції баденської кам'яної солі Передкарпаття. Вчені зазначають, що на дифрактограмах вихідних препаратів коренсит виявлений за рефlekсами 14,2–14,6, 7,8, 4,72, 3,55 Å, які в разі насичення етиленгліколем набувають значень 16,0, 7,0–7,7, 3,52 Å, а на дифрактограмах відпалених за 550 °С препаратів спостерігають рефлекс в інтервалі 12,4–12,6 Å. За даними [16, 17], рефлекс 28 Å на дифрактограмах досліджуваних проб має вигляд перегину або його взагалі нема.

Стосовно коренситу зазначимо, що цей мінерал достовірно визначають на підставі численних серій базальних рефлексів з $d_{001} = 28,5\text{--}29,0$ Å у природному, 32 Å – у насиченому гліцерином і 21,1–24,0 Å – у прожареному за 550 °С станах [13]. З огляду на ці дані наявність коренситу в глинистих фракціях баденської кам'яної солі викликає сумнів. Можливо, у них наявна змішаношарувата фаза хлорит–монтморилоніт з тенденцією до впорядкованості.

Є повідомлення О. Марушкіна [12] щодо наявності тосудину в чорних сланцях у місцях виходу гіпербазитів у зоні головного Мармароського масиву Карпат. За даними вченого, на дифрактограмі пелітової фракції чорних сланців, крім відбиття гідрослюди, кварцу і польового шпату, є численна серія базальних рефлексів, серед яких $d_{001} = 27,5$ Å. Однак на дифрактограмі міжплощинні відстані тосудиту автором чомусь позначені не цифрами, а буквами. Інших даних щодо дифракційної картини цього мінералу після насичення пелітової фракції етиленгліколем і термічної обробки нема. Оскільки наявність тосудиту в чорних сланцях Мармароського масиву О. Марушкіним не обґрунтована, то вона в цих породах викликає сумнів.

Згідно з даними авторів [10], тосудит на дифрактограмах глинистих фракцій визначають за багатьма базальними рефlekсами, зокрема: 29,45, 14,63, 9,57, 7,17, 5,61, 4,79, 3,56 Å. Завдяки експериментальним дослідженням з'ясовано [10], що тосудит виявляє себе як стадійна нестабільна фаза, яка швидко переходить у стійкіший метастабільний

Mg, Al-серпентин і стабільний хлорит. Цим можна пояснити порівняну рідкісність знахідок тосудиту в осадових і гідротермально змінених породах.

Невпорядковані змішаношаруваті утворення переважно є проміжною ланкою в ряді стадійних трансформаційних перетворень одних тонкодисперсних шаруватих силікатів в інші, найчастіше – монтморилоніту в гідрослюду і хлорит. Можливість таких трансформацій пов'язана з тим, що сили зв'язку між атомами в межах шару одного типу суттєво сильніші, ніж між шарами іншого типу. Тому міжшарові проміжки глинистих мінералів (гідрослюди, монтморилоніту, хлориту) – найслабші ланки, з яких і починається будь-яке твердофазове трансформаційне перетворення шаруватих силікатів [9].

Ці міжшари, будучи найчутливішими до зміни зовнішніх умов середовища, можуть порівняно легко змінюватися від одного структурного типу до іншого без радикальної перебудови всієї структури загалом. Характерно, що заміщення міжшарів одного типу міжшарами іншого відбувається селективно. Внаслідок таких заміщень виникають серії змішаношаруватих фаз, які відображають усі послідовні стадії трансформаційних перетворень тонкодисперсних шаруватих силікатів.

Існує взаємозв'язок між фізико-хімічними і термодинамічними умовами середовища, з одного боку, і структурно-кристалохімічними особливостями змішаношаруватих фаз, – з іншого. З огляду на це змішаношаруваті фази розглядають як індикатори пізнання тих чи інших стадій геологічних процесів. Зазначимо, що змішаношаруваті фази виникають не тільки в процесі твердофазових перетворень шаруватих силікатів, а й можуть утворюватися з розчинів.

На підставі численних досліджень осадових порід з різних регіонів земної кори, проведених багатьма авторами, з'ясовано, що зі зростанням глибини залягання осадових порід змінюється склад змішаношаруватих утворень. Зокрема, з глибиною в них збільшується вміст гідрослюдистих шарів і, відповідно, зменшується кількість шарів монтморилоніту, підвищується ступінь упорядкованості структури змішаношаруватої фази. Післяседиментаційні трансформаційні перетворення монтморилоніту в гідрослюду відбуваються за такою схемою: монтморилоніт → змішаношарувата фаза з монтморилоніту – гідрослюди → гідрослюда. Це перетворення відбувається в процесі регіонального епігенезу незалежно від віку осадових порід [9].

Одним з важливих чинників цих трансформаційних перетворень є температура. Згідно з дослідженнями М. Габінета [7], в аргілітах Карпат на великих глибинах спочатку зникає монтморилоніт як окрема фаза, а потім зменшується його вміст у змішаношаруватих утвореннях унаслідок їхнього трансформаційного перетворення в гідрослюду і хлорит. Ця закономірність підтверджена статистикою, яка ґрунтується на аналізі великої кількості фактичного матеріалу, одержаного під час вивчення різних геологічних формацій світу.

Поряд з температурою на динаміку твердофазової стадійної гідрослюдизації монтморилоніту впливають інші чинники, зокрема, вміст калію в середовищі, хімічний склад монтморилоніту, рН розчинів та ін. Згідно з дослідженнями В. Дріца [9], входження калію у прошарки монтморилоніту, що є в змішаношаруватій фазі (гідрослюда – монтморилоніт), відповідно, приводить до глибших його структурних змін, пов'язаних зі збільшенням ступеня заміщення Si на Al у тетраедричних сітках, які примикають до гідрослюдистих шарів. А підвищення температури сприяє покриттю енергетичних затрат, необхідних для часткового розриву тетраедричних зв'язків, зумовлених цим заміщенням.

Джерелом калію та алюмінію можуть бути мінерали калію, що зазнають хімічного звірювання (гальміролізу), а також водні розчини.

Особливо великий вплив іонів калію на трансформаційне перетворення монтморилоніту в гідролюдоду і хлорит визначено в соляних відкладах Передкарпатського й Закарпатського прогинів [2, 3, 5, 6 та ін.].

Процес гідролюдодизації монтморилоніту може супроводжуватися й перерозподілом катіонів в октаедричних позиціях. Як засвідчують експериментальні дослідження [9], механізм гідролюдодизації монтморилоніту охоплює не тільки твердофазове перетворення, а й прямий синтез. На трансформацію монтморилоніту в гідролюдоду також впливає хімічний склад вихідного монтморилоніту. Багаті на алюміній монтморилоніти швидше трансформуються у змішаношаруваті фази і гідролюдоду, ніж збіднені ним. Крім того, в кислому середовищі процес трансформаційної зміни монтморилоніту пришвидшується, а в лужному – сповільнюється, оскільки лужне середовище сприятливе для утворення монтморилоніту.

Вплив цих чинників на перехід монтморилоніту в гідролюдоду через змішаношаруваті фази визначено на підставі вивчення глинистих фракцій, виділених з осадових порід за допомогою рентгенівських, термічних, електронно-мікроскопічних та інших методів аналізу й експериментальних досліджень.

Особливо важливу роль у пізнанні будови змішаношаруватих утворень відіграє електронна мікроскопія високої роздільної здатності. Вона дає змогу безпосередньо спостерігати реальну картину розподілу шарів гідролюдоду і монтморилоніту в структурі змішаношаруватих фаз.

Отже, змішаношаруваті фази є показниками фізико-хімічних умов середовища, у якому відбувається їхнє утворення і перетворення під впливом зміни температури, тиску і водних розчинів на стадіях діагенезу–катагенезу й епігенезу.

1. *Афанасьєва И.М.* Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат. Киев: Наук. думка, 1983. 183 с.
2. *Білоніжка П.М.* Некоторые особенности минерального состава глин нижнемоласовых обложений Прикарпатья // *Вопр. литологии и петрографии.* Львов, 1973. С. 113–118.
3. *Білоніжка П.М.* О минеральном составе карбонатов и глин Солотвинского месторождения каменной соли (Закарпатье) // *Вопросы геологии и геохимии галогенных отложений.* Киев: Наук. думка, 1979. С. 53–61.
4. *Білоніжка П.М.* Глинистые минералы и условия образования добротовских отложений Предкарпатского прогиба // *Геология и геохимия горючих ископаемых.* 1991. Вып. 77. С. 58–63.
5. *Білоніжка П.М.* Гідролюдоду в осадових породах Карпатського регіону // *Мінерал. зб.* 2009. № 59. Вип. 2. С. 24–41.
6. *Білоніжка П.М., Костин В.А.* О происхождении гидролюдод из соленосных отложений Предкарпатского прогиба (по данным определения их абсолютного возраста) // *Геология и геохимия соленосных формаций Украины.* Киев: Наук. думка, 1977. С. 53–65.
7. *Габинет М.П.* Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат. Киев: Наук. думка, 1985. 148 с.

8. *Габінет М.П., Кульчицкий Я.О., Матковский О.И.* Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. Львов, 1976. 200 с.
9. *Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования. М.: Наука, 1990. 206 с.
10. *Котельникова Е.Н., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А.* Особенности формирования тосудита, хлорита и сопутствующих фаз при гидротермальном преобразовании каолинита в Mg-хлоридных растворах // Кристаллохимия и структурная минералогия. Л.: Наука, 1979. С. 81–93.
11. *Лазаренко С.К., Габінет М.П., Сливко О.П.* Мінералогія осадових утворень Прикарпаття. Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1962. 481 с.
12. *Марушкин А.И.* Пелагические фации Мезотетиса в разрезе Восточных Карпат. Киев: Наук. думка, 1992. 128 с.
13. *Соколова Т.Н.* Аутигенное силикатное минералообразование ранних стадий осолонения. М.: Наука, 1982. 164 с.
14. *Феношина У.И.* Новые данные о сколите // Вопросы минералогии осадочных образований. 1961. Кн. 6. С. 283–295.
15. *Феношина У.И., Дриц В.А.* К вопросу о структуре сколита // Минерал. сб. 1961. № 15. С. 255–261.
16. *Яремчук Я., Галамай А.* Мінеральний склад водонерозчинного залишку баденської кам'яної солі Українського Передкарпаття (ділянка Гринівка) // Геологія і геохімія горючих копалин. 2009. № 1. С. 79–90.
17. *Яремчук Я.В., Гринів С.П.* Мінеральний склад глин кам'яної солі міоценових евапоритів Карпатського регіону України // Сучасні проблеми літології і мінералогії осадових басейнів України та суміжних територій. К, 2008. С. 209–215.

MIX-LAYERED SILICATES IN THE SEDIMENTARY ROCKS OF THE CARPATHIANS REGION

P. Bilonizhka

*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskiyi St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Distribution, composition, structural features and diagnostic signs of mix-layered silicates in the sedimentary rocks of the Ukrainian Carpathians, Precarpathians and Transcarpathians troughs have been analyzed on the basis of complex mineralogical researches and literary information. It is found out that in the Carpathians region unregulated mix-layered formations of hydromica–montmorillonite are most widespread and in a less measure – hydromica–chlorite, montmorillonite–chlorite. Alternation of minerals layers takes place by law of chance in their structures. Partly well-organized alteration of hydromica and montmorillonite has been discovered in skolite from Yamna sandstones (Carpathians). Mix-layered minerals are intermediates in the rank of stage transformations of one fine-disperced layered silicates to other. They are the indexes of physical and chemical conditions of formation and post-sedimentary transformation of sedimentary rocks.

Key words: sedimentary rocks, mix-layered silicates, transformations, physical and chemical conditions, Carpathians region.

**СМЕШАННОСЛОЙНЫЕ СИЛИКАТЫ
В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ КАРПАТСКОГО РЕГИОНА**

П. Білоніжка

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Освещено распространение, состав, структурные особенности и диагностические признаки смешаннослойных силикатов в осадочных породах складчатых Карпат, Передкарпатского и Закарпатского прогибов на основании комплексных минералогических исследований и литературных данных. Выяснено, что в Карпатском регионе наиболее распространены неупорядоченные смешаннослойные образования гидрослюда–монтмориллонит и в меньшей мере – гидрослюда–хлорит, монтмориллонит–хлорит. В их структурах переслаивание слоев минералов происходит по закону случайности. В скелете из ямненских песчаников Карпат установлено частично упорядоченное переслаивание гидрослюда с монтмориллонитом. Смешаннослойные образования – это промежуточные звенья в ряду стадийных трансформационных преобразований одних тонкодисперсных слоистых силикатов в другие. Они являются показателями физико-химических условий образования и постседиментационного преобразования осадочных пород.

Ключевые слова: осадочные породы, смешаннослойные образования, трансформационные преобразования, физико-химические условия, Карпатский регион.

Стаття надійшла до редколегії 27.09.2010

Прийнята до друку 21.10.2010