

УДК 549.623.52

## ПРИРОДА МІЖШАРОВОЇ ВОДИ В ГІДРОСЛЮДАХ

П. Білоніжка

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

На підставі лабораторних досліджень та аналізу літературних даних розглянуто питання про природу міжшарової води в гідрослюдах. З'ясовано, що в гідрослюдах з осадових порід, які не зазнали глибоких постседиментаційних змін, міжшарова вода міститься головню в шарах монтморилоніту, що розбухають; мікроблоки цього монтморилоніту неупорядковано перешаровані з пакетами слюди. На кривих ДТА таких гідрослюд простежується ендотермічний ефект, зумовлений виділенням води при температурі до 200°C, а на дифрактограмах – асиметрична будова відбиття  $d_{001}=10\text{Å}$ , піднятого й ускладненого з боку малих кутів. У самій же слюді молекули води розміщені в гексагональних комірках, не зайнятих іонами калію. Під час нагрівання гідрослюд вона виділяється при температурі близько 300°C. Питання про наявність оксонію в гідрослюдах остаточно не з'ясоване.

*Ключові слова:* гідрослюди, монтморилоніт, міжшарова вода, оксоній, термічний аналіз, рентгенівський аналіз.

В осадовій оболонці Землі гідрослюди поширені, вони є головними породоутворювальними мінералами глин, аргілітів, мергелів та інших осадових порід і сучасних морських та океанічних осадів.

Гідрослюди головню тонкодисперсні, слабо окристалізовані, містяться в осадових породах та осадах у складній асоціації з монтморилонітом, хлоритом, каолінітом, змішаношаруватими утвореннями, кварцом та іншими мінералами. Це дуже ускладнює вивчення їхнього хімічного складу та кристалохімічних властивостей. Тому не дивно, що, незважаючи на тривалий час усебічного вивчення гідрослюд багатьма дослідниками, ще й досі є проблеми стосовно природи міжшарової води в них [1–5].

Серед дослідників нема єдиного погляду і щодо самого терміна “гідрослюди”. Детально не аналізуючи літературні дані про цей термін, зазначимо, що його переважно використовують як групову назву тонкодисперсних глинистих мінералів, які належать до слюд [6–8]. У зарубіжній літературі йому відповідає назва “літі” [6].

О. С. Поваренних [9] до групи гідрослюд зачисляє гідромусковіт, гідропарагоніт і гідробіотит. Із них в осадових породах найбільше поширений гідромусковіт, решта трапляються зрідка.

Гідромусковіт належить до діоктаедричних слюд, в яких є дефіцит калію і надлишок води.

Найчастіше для дослідження гідрослюд використовують хімічний, термічний і рентгенівський методи аналізу.

Як зауважив В. С. Соболев [5], характер кривих ДТА мінералів тісно пов'язаний з положенням води у їхній кристалічній ґратці.

Під час розгляду диференційних кривих нагрівання гідролюдистих глинистих фракцій, виділених із різноманітних осадових порід, простежується їхня велика різноманітність [10–14]. Головно це стосується їхнього першого низькотемпературного ендотермічного ефекту, зумовленого виділенням молекулярної води при температурі до 200°C. На одних термограмах він добре виражений і за інтенсивністю розвитку близький, а іноді й перевищує другий, порівняно високотемпературний ендотермічний ефект, зумовлений виділенням гідроксильної води при температурі близько 500–600°C. На інших термограмах гідролюд низькотемпературний ендотермічний ефект виявлений слабо або його зовсім нема.

Для з'ясування причин цього явища необхідно розглянути природу міжшарової (міжпакетної) води в гідролюдах.

Аналіз великого фактичного матеріалу свідчить про те, що характерною особливістю гідролюд осадових порід, які не зазнали глибоких постседиментаційних перетворень, є наявність у їхній структурі близько 20 % шарів монтморилоніту, що розбухають. Очевидно, структура гідролюди з таким вмістом шарів, що розбухають, має високу стабільність у верхній зоні осадової оболонки земної кори при температурі до 85–100°C [6].

Гідролюди без шарів, що розбухають, за винятком гідролюд із гідротермально-змінених порід і покладів калійних солей, у цій зоні не виявлені. У разі підвищення температури до 185–200°C вміст монтморилонітового компонента в гідролюді зменшується до 10 %. Гідролюди, в яких зовсім нема шарів монтморилоніту, що розбухають, поширені в осадових породах, які зазнали катагенетичних змін при температурі близько 300°C [6].

Оскільки в гідролюдах шари монтморилоніту, що розбухають, неупорядковано перешаровані з пакетами слюди, то необхідно розглянути питання про форми наявності міжшарової води в слюді й у монтморилоніті.

Як відомо, структура мусковіту утворена тришаровими пакетами, що складаються з двох тетраедричних шарів і розміщеного між ними октаедричного шару. Між собою ці пакети міцно з'єднані калієм, який значно перешкоджає проникненню води в міжпакетний простір. Структура монтморилоніту також тришарова, проте, на відміну від мусковіту, в його міжпакетному просторі є обмінні катіони ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , рідше  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) і молекули води, які мінерал може досить легко вбирати або виділяти. Через це структура монтморилоніту може розбухати або стискуватися по осі *c*.

На кривих ДТА монтморилоніту перший низькотемпературний ендотермічний ефект дуже інтенсивний [10, 15]. Він виявляється при температурі до 200°C і зумовлений виділенням води  $\text{H}_2\text{O}^-$  із міжпакетного простору. З огляду на це нема сумніву, що перший ендотермічний ефект на кривих ДТА гідролюд спричинений головно наявністю у структурі слюди шарів монтморилоніту, що розбухають. Інтенсивність цього ефекту залежить від вмісту шарів монтморилоніту.

Характерною ознакою наявності монтморилонітового компонента в структурі гідролюди є асиметрична будова її базального відбиття  $d_{001}=10 \text{ \AA}$ , піднятого з боку малих кутів та ускладненого рефlekсами 10,4–12,0  $\text{ \AA}$  [16, 17] (рис. 1). У мусковіті відбиття  $d_{001}=10 \text{ \AA}$  чітке, гостре, симетричне і не ускладнене з боку малих кутів [18] (рис. 2). Отже, за формою цього базального відбиття можна робити висновок про вміст шарів монтморилоніту, що розбухають, у структурі гідролюди.

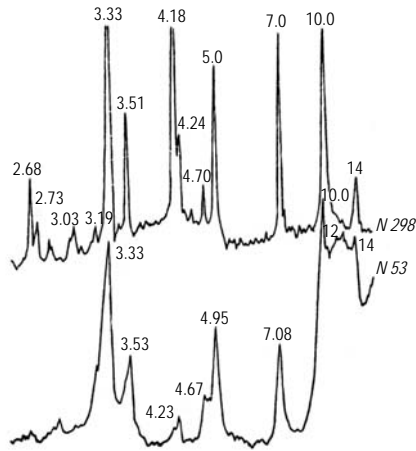


Рис. 1. Дифрактограми глинистих фракцій, виділених із червоного карналіту (зр. 298 – Стебницьке родовище) й алевроліту підсоляної товщі (зр. 53 – Тростянець, св. 577, гл. 62 м)

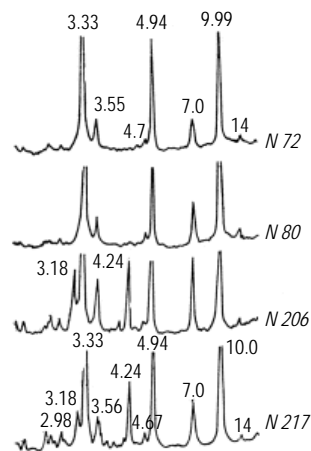


Рис. 2. Дифрактограми концентратів дрібнолускуватого мусковіту (фр. 0,10–0,25 мм), виділених із пісковиків галицької (зр. 72, 80), стебницької (зр. 217) та добротівської (зр. 206) світ Передкарпатського прогину [18]

На підставі порівняння форми цього відбиття у глинистих фракціях, виділених із засолених глин підсоляної товщі, глинистої соленосної брекчії та калійних соляних порід Передкарпаття, можна дійти такого висновку: у гідрослюдах, що відклалися в солетворному басейні за умов прогресивного осолонення, вміст монтморилонітового компонента поступово зменшується. В самих же зернистих агрегатах сильвіну, каїніту й карналіту розсіяний глинистий матеріал містить уже не гідрослюда, а слюду, в якій шарів монтморилоніту нема [16, 17].

Аналіз геологічної історії розвитку Передкарпатського солетворного басейну свідчить про те, що на стадії седиментогенезу головну масу глинистого матеріалу зносили водні потоки з гірських споруд Карпат, фліш яких містить значну кількість монтморилоніту. В солетворному басейні відбувалося трансформаційне перетворення монтморилоніту в гідрослюда через проміжну змішаношарувату фазу [19, 20]. Цьому сприяв високий вміст калію в ропі. Можливо, це перетворення тривало на стадіях діа- і катагенезу. Механізм процесу добре вивчений експериментально В.А. Франк-Каменецьким, Н. В. Котовим, Е. Л. Гойло [21].

Зазначимо, що в грубодисперсних глинистих фракціях (0,010–0,001 мм), на відміну від тонкодисперсних (<0,001 мм), гідрослюда краще окристалізована. Її базальне відбиття  $d_{001}=10 \text{ \AA}$  інтенсивніше, чіткіше, більш симетричне, слабко розширене в бік малих кутів [16]. Це свідчить про менший вміст мікроблоків монтморилоніту в грубших фракціях гідрослюд.

Виявлені рентгенометричними аналізами типоморфні структурні особливості гідрослюд відображені й на їхніх диференційних кривих нагрівання. Наприклад, на кривих ДТА глинистих фракцій <0,001мм із підсоляних відкладів низькотемпературний ендотермічний ефект гідрослюди виражений чітко, тоді як на таких кривих

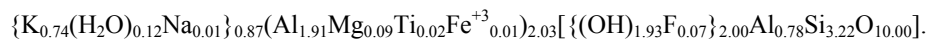
глинистих фракцій із соляних порід, зокрема калійно-магнієвих, він виражений дуже слабо, а на кривих ДТА фракцій 0,010–0,001 мм із калійних соляних порід зовсім не виявлений [11, 12].

Результати термічних і рентгенометричних аналізів гідрослюд добре узгоджуються з даними хімічних аналізів. У разі зміни комплексів порід від аргілітів карпатського флішу до засолених глин підсоляних відкладів, глинистої соленосної брекчії та калійно-магнієвих солей простежується тенденція щодо збільшення вмісту калію і зменшення води в гідрослюдистих фракціях [20].

Серед осадових порід мономінеральних утворень гідрослюди практично немає. Тому для з'ясування питання про наявність молекулярної води в міжшаровому просторі гідромусковіту, у позиціях, не зайнятих калієм, важливими є дані, що їх одержали М. В. Слонімська та ін. [4] під час вивчення тонкодисперсного мусковіту з гідротермально-змінених порід.

За допомогою рентгенівського та електронно-мікроскопічного аналізів автори [4] виявили, що цей тонкодисперсний мусковіт мономінеральний, має високодосконалу структуру й належить до політипів 1M, 2M<sub>1</sub> і 2M<sub>2</sub>. На підставі термогравіметричного аналізу в цьому мусковіті визначено три категорії води: адсорбційну, яка виділяється до 200°C, міжшарову, зафіксовану в інтервалі 200–380°C, і гідроксильну, що виділяється при температурі понад 380°C. Саме другий тип води є причиною надлишку H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, яку визначають у слюдах хімічним аналізом і внаслідок обчислення втрати маси тонкодисперсного мусковіту під час нагрівання [4].

Оскільки в цьому мусковіті є дефіцит калію, то, на думку авторів [4], у міжшарових гексагональних комірках, не зайнятих іонами калію, містяться молекули води, які виділяються під час нагрівання близько 300°C. Унаслідок подальшого нагрівання до температури понад 380°C вакантні міжшарові позиції знову заповнює вода зі структурних гідроксилів, що вивільняються зі своїх місць і в процесі дифузії потрапляють у гексагональні комірки у вигляді молекул води. В разі охолодження зразків молекули води затримуються в цих позиціях. Наступне нагрівання знову призводить до виділення міжшарових молекул води при температурі близько 300°C. Кристалохімічна формула одного з досліджених зразків така:



Кількість молекулярної води, потрібної для заповнення всіх вакантних місць, становить приблизно половину. Міжшарова вода може потрапляти в тонкодисперсний мусковіт під час його утворення або внаслідок тих чи інших обробок [4, 22].

Питання про наявність оксонію в гідрослюдах мало вивчене і дискусійне.

А. А. Нирков [3], аналізуючи літературні дані з проблеми оксонію в мінералогії, дійшов висновку, що в шаруватих силікатах оксоній є і його можна визначити у вермікуліті методом ІЧ-спектроскопії. Є. Г. Куковський, Г. А. Драч [1] також повідомили про наявність оксонію в гідрослюді із гідротермально-змінених порід Берегівського рудного поля (район с. Квасова, Закарпаття) [23], який виявили за допомогою методу протонного магнітного резонансу.

З іншого боку, В. С. Мельников та Ю. М. Мельник [2] на підставі детального аналізу й узагальнення літературних даних з цієї проблеми дійшли висновку, що сьогодні нема достатньо обґрунтованих і надійних доказів наявності оксонію в

структурі шаруватих силікатів і, головне, нема особливої потреби припускати його присутність у цих структурах (с. 247).

Зазначимо, що вперше вводити оксоній у формулу гідрослюду у разі дефіциту калію й надлишку води запропонував В. С. Соболев ще 1949 р. [5]. Пізніше під час перерахунків хімічних аналізів гідрослюду на кристалохімічні формули за звичайним кисневим методом В. С. Соболева у випадку нестачі калію дослідники нерідко автоматично вводили у формулу оксоній, щоби загальний заряд міжпакетних іонів був близький до одиниці [22, 23]. Проте, як правильно зазначають автори [2], є різні способи компенсації дефіциту калію в гідрослюді, зокрема шляхом меншого ізоморфного заміщення  $Al^{3+}$  на  $Si^{4+}$  у тетраедрах, що веде до збільшення позитивного заряду в структурі й ліквідації надлишку негативного заряду. Про реальність таких заміщень свідчить той факт, що в гідрослюдах завжди фіксують низький вміст алюмінію в тетраедричних позиціях, який значно менший однієї формульної одиниці [2, 4, 6, 22].

Отже, у гідрослюдах, особливо з осадових порід, молекулярна вода міститься головню в шарах монтморилоніту, що розбухають; мікроблоки цього монтморилоніту невпорядковано перешаровані з пакетами слюди. Вода ж виділяється під час нагрівання до 200°C. У слюді молекулярна вода частково займає гексагональні комірки, в яких нема іонів калію. Внаслідок нагрівання гідрослюду вона виділяється при температурі близько 300°C. Питання про наявність оксонію в гідрослюдах остаточно не з'ясоване.

- 
1. Куковский Е. Г., Драч Г. А. О природе воды в слоистых силикатах // Конституция и свойства минералов. К., 1967. Вып. 2. С. 36–45.
  2. Мельников В. С., Мельник Ю. М. Проблемы оксония в минералогии // Минерал. сб. 1969. № 23. Вып. 3. С. 235–250.
  3. Нырко А. А. К проблеме гидроксония в минералогии // Минерал. сб. 1968. № 22. Вып. 2. С. 205–207.
  4. Слоимская М. В., Дриц В. А., Финько В. И., Салынь А. Л. Природа межслоевой воды тонкодисперсных мусковитов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 10. С. 95–104.
  5. Соболев В. Введение в минералогію силікатов. Львов, 1949.
  6. Дриц В. А., Косовская А. Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М., 1991.
  7. Лазаренко С. К., Винар О. М. Мінералогічний словник. К., 1975.
  8. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. Л., 1985.
  9. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966.
  10. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л., 1974.
  11. Білоніжка П. М., Винар О. Н., Мельников В. С. О минеральном составе глинистых пород калийных месторождений Прикарпатья // Вопр. минерал. осад. образований. 1966. Кн. 7. С. 57–61.
  12. Білоніжка П. М. Некоторые особенности минерального состава глинистых пород нижне-молассовых отложений Прикарпатья // Вопр. минералогии и петрографии. 1973. Кн. 2. С. 113–120.
  13. Грим Р. Е. Минералогия глини / Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. М., 1959.

14. Лазаренко Є. К., Габінет М. П., Сливко О. П. Мінералогія осадових утворень Прикарпаття. Львів, 1962.
15. Лазаренко Є. К. Курс мінералогії. К., 1970.
16. Білоніжска П. М., Костин В. А. О происхождении гидрослюд из соленосных отложений Предкарпатского прогиба (по данным определения их абсолютного возраста) // Геология и геохимия соленосных формаций Украины. К., 1977. С. 53–65.
17. Білоніжска П. М. Глинисті мінерали – індикатори умов соленагромадження // Геол. і геох. горюч. копалин. 1999. № 4. С. 143–149.
18. Білоніжска П. М. Об абсолютном возрасте слюд нижних моласс Предкарпатского прогиба // Геология и геохимия горючих ископаемых. К., 1981. Вып. 57. С. 34–36.
19. Білоніжска П. М. Трансформаційні перетворення теригенних глинистих мінералів під час галогенезу // Мінерал. зб. 1991. № 45. Вип. 2. С. 51–56.
20. Білоніжска П. М. Глинистые минералы как индикаторы геологической обстановки соленакопления в Предкарпатском прогибе // Геол. и геох. горючих ископаемых. 1992. № 1(78). С. 95–102.
21. Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. Л. Трансформационные преобразования слоистых силикатов. Л., 1983.
22. Цветков А. И., Вальяшихина В. П. Материалы по термическому исследованию минералов. Ш. Слюды // Труды ИГЕМ АН СССР. 1956. Вып. 4. С. 3–108.
23. Мельников В. С., Фишкин М. Ю. Характеристика некоторых гидрослюд Береговского холмогорья (Закарпатье) // Минерал. сб. 1967. № 21. Вып. 3. С. 287–292.

## NATURE OF INTER-LAYERED WATER IN THE HYDROMICAS

**P. Bilonizhka**

*Ivan Franko National University of Lviv  
Hrushevskogo st. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine  
E-mail: geomin@geof.franko.lviv.ua*

Nature of the inter-layered water in hydromicas on the basis of laboratory investigations and literature data analysis has been considered. Inter-layered water in hydromica from sedimentary rocks with faint post-sedimentation alteration is mainly connected with swelled montmorillonite layers in its structure. On the DTA curves one can see endothermal effect of the water exudation under 200°C. Characteristic peculiarity of these hydromicas is asymmetric structure of  $d_{001}=10 \text{ \AA}$  reflection raised and complicated from little angles side. Molecular water in the micas is in the hexagonal cells non-occupied with potassium ions. Under hydromicas heating the water exudates about 300°C. Oxonium presence in the hydromicas needs supplementary discussion.

*Key words:* hydromicas, montmorillonite, inter-layered water, oxonium, thermal analysis, X-ray examination.

*Стаття надійшла до редколегії 30.07.2001*