

В. А. ДРИЦ, И. Х. ПЕТРОСОВ

О ПАЛЫГОРСКИТЕ И ХЛОРИТЕ В ОЛИГОЦЕН-МИОЦЕНОВЫХ ГЛИНАХ ПРИЕРЕВАНСКОГО РАЙОНА АРМЯНСКОЙ ССР

Изученные глины составляют более половины всего осадочного комплекса, слагающего так называемую шорахбюрскую антиклиналь. Наиболее древний член шорахбюрской антиклинали — одноименная шорахбюрская толща мощностью до 800 м (нижний-средний олигоцен) — является морским образованием (богатая морская фауна, рифы и др.). Стратиграфически выше шорахбюрской залегает песчано-глинистая красноцветная толща (верхний олигоцен — нижний миоцен), максимальная мощность которой достигает 600 м. Красноцветная толща представлена континентальными (или водно-континентальными) отложениями. Наконец, наиболее молодая гипсоносная толща мощностью до 300 м (средний миоцен) относится к отложениям лагун (пласты ангидрита, гипса и др.).

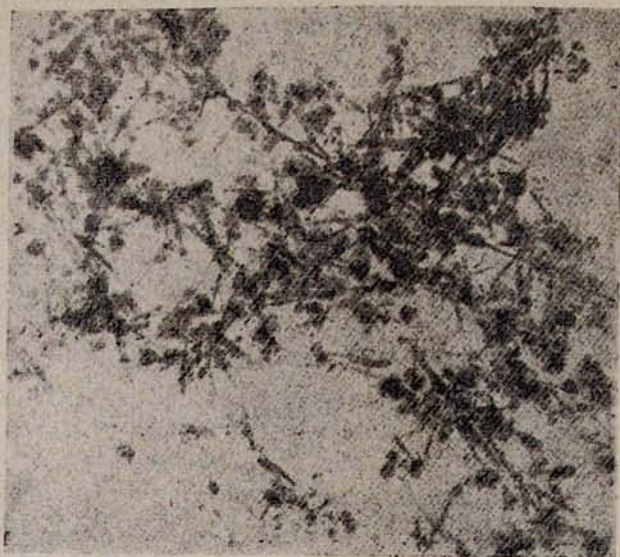
Глины изучались электронномикроскопическим, термическим, электроннографическим, рентгеноструктурным, хроматическим и оптическим методами.

В результате такого комплексного исследования в олигоцен-миоценовых глинах Приереванского района были определены следующие глинистые минералы: хлорит, палыгорскит, монтмориллонит, смешанослоистое образование с разбухающими и неразбухающими слоями, разбухающий хлоритоподобный (возможно диоктаэдрический) минерал, гидрослюда. В настоящем сообщении рассматривается поведение палыгорскита и хлорита в этих толщах, представленных различными фациями и встречающихся в одном разрезе. Выбор этот сделан не случайно, поскольку именно эти минералы оказались наиболее надежными индикаторами при реконструкции палеоклиматических условий в период накопления третичных толщ Приереванского района и объяснения некоторых черт осадочного процесса.

Палыгорскит является одним из наиболее распространенных минералов в глинах гипсоносной толщи. Здесь этот минерал, наряду с хлоритом, играет порообразующую роль. Наличие палыгорскита наиболее отчетливо устанавливается при помощи электронного микроскопа. По данным рентгеноструктурного анализа палыгорскит выявляется менее отчетливо в связи с тем, что наиболее интенсивные линии палы-

горскита с $d=10,2\text{kX}$ и $d=4,5\text{kX}$ совпадают по величине с соответствующими рефлексами гидрослюды, что затрудняет их диагностирование. Тем не менее присутствие на рентгенограммах этих образцов очень слабых, но заметных линий с $d=6,4\text{kX}$ и $d=5,5\text{kX}$, а также линий средней интенсивности с $d=3,2\text{kX}$, также достаточно надежно фиксирует наличие палыгорскита.

На электронномикроскопических снимках (образцы 69 и 56) можно различить две разновидности палыгорскита: тонкие полупрозрачные короткие игольчатые кристаллы и относительно удлиненные непрозрачные и крупные образования; имеются также промежуточные формы.



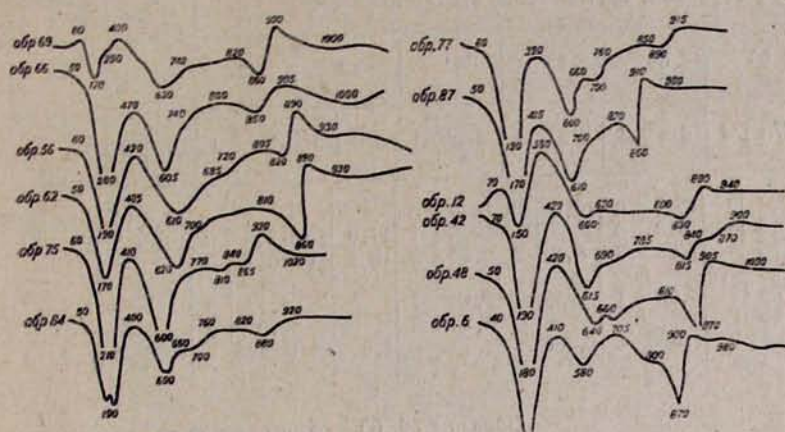
Фиг. 1. Электронномикроскопический снимок, образец 56. Гипсоносная толща. Отчетливо видны крупные кристаллы палыгорскита, чешуйки гидрослюды с яркими контурами и хлорит. Ув. 8000.

Наличие в глинах гипсоносной толщи различных форм и размеров кристаллов палыгорскита свидетельствует, на наш взгляд, о разной степени переработки и относительной механической неустойчивости монокристаллов этого минерала. На снимках также видны чешуйки гидрослюды и хлорита; у первых контуры имеют ясные очертания, у хлоритов они несколько более размыты. На дифференциальных кривых этих образцов проявляются четыре эндотермических и одна слабо выраженная экзотермическая реакции соответственно с максимумами при $170-190$, $290-300$, $610-630$, $820-880$ и 890°C .

Вторым основным компонентом, слагающим глины гипсоносной толщи, является хлоритоподобный минерал различной степени структурной упорядоченности. Структурная неупорядоченность проявляется в постепенном увеличении, вниз по разрезу гипсоносной толщи, числа разбухающих при насыщении этиленгликолем хлоритоподобных слоев,

которые статически равномерно распределяются между неразбухающими слоями, образуя так называемые неупорядоченные смешано-слоистые структуры. Действительно, в верхних слоях гипсоносной толщи (образец 56) содержится минерал, дающий на рентгенограмме усложненную серию рефлексов с межплоскостными расстояниями, кратными основному $d(001) = 14\text{Å}$, которая не изменяется при насыщении этиленгликолем при 600°C и обработке BaCl_2 ; последняя позволяет отличать хлорит от вермикулита (Уокер, 1955). Следовательно, структура этого минерала состоит целиком из неразбухающих хлоритоподобных слоев. Тип заселения октаэдрических положений, возможно, диоктаэдрический. Определенно утверждать это нельзя, поскольку линия кварца с $d = 1,54\text{Å}$, возможно, вуалирует его триоктаэдричность.

Термограммы образцов, содержащих наибольшее количество хлори-



Фиг. 2. Кривые нагревания олигоцен-миоценовых глин, образцы 69, 66, 56, 62 — гипсоносная толща, 75, 84, 77, 87 — пестроцветная толща, 12, 42, 48 и 6 — шоракбюрская толща.

56—59 — палыгорскит + хлорит + гидрослюда.

75—87 — гидрослюда + разбухающий хлорит + хлорит.

6—42 — монтмориллонит + гидрослюда + хлорит.

та (другим компонентом является гидрослюда диоктаэдрического типа), имеют три (или четыре) эндотермических и одну экзотермическую реакции (последняя иногда отсутствует). На термограммах «монтмориллонизированных» хлоритов первый эндоэффект выражен сравнительно интенсивно. В распределении палыгорскита и хлорита по отдельным толщам наблюдается определенная закономерность: в верхах гипсоносной толщи первый имеет наибольшее распространение (на электронномикроскопическом снимке образца № 69 зафиксированы почти одни только кристаллы палыгорскита), вниз по разрезу количество его постепенно уменьшается и, наоборот, возрастает значение хлорита. В этом же направлении в структуре хлоритов наблюдается постепенное увеличение числа разбухающих при насыщении этиленгликолем слоев, которые статически неупорядоченно располагаются между неразбухающими

слоями. Таким образом, наблюдается развитие смешанно-слоистой структуры, другими словами,—происходит процесс «монтмориллонизации» хлоритов. Вероятнее всего эти изменения относятся к гидраргиллитовому или бруситовому слою в структурах хлоритов. Доказательством сказанному является изменение $d(001)$ у образцов, насыщенных этиленгликолем (в природном состоянии изменение $d(001)$ почти не наблюдается); если у образца № 56 $d(001) = 14,1 \text{ кХ}$, то у образцов 61, 64, 69 и 87 межплоскостные расстояния первого порядка равны соответственно — 14,3, 15,3, 15,7 и 16,2 кХ.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния в кХ и относительные интенсивности

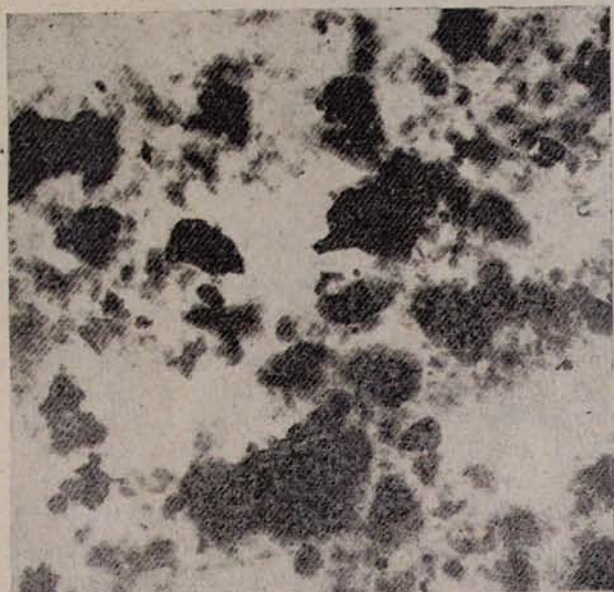
hkl	№ образцов, насыщенных этиленгликолем												№ образцов, прокаленных до 600°C					
	56		69		75		84		12		42		69		84		12	
	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J
001	14,1	2	15,7	4	16,6	10	16,7	10					14,5	10	14,5	10		
001	10,3	5	10,3	6			10,6	1	17,0	10	16,8	8	10,3	2	10,3	2		
002	7,06	4	7,23	3	8,5	2	8,32	2	10,1	1	10,1	3					9,95	5
	6,36	0,5																
002	4,99	1	5,06	1			7,18	1			7,14	3						
003	4,69	1					5,56	2			5,0	2						
060	1,502	4	1,502	4	1,500	3	1,501	3	1,498	4	1,493	3	1,50	4	1,50	4		

Образцы 56, 69 — гипсоносная толща,
 > 75, 84 — пестроцветная толща,
 > 12, 42 — шорагбюрская толща.

Увеличение $d(001)$ от образца № 56 к образцу № 87 при насыщении этиленгликолем как раз и указывает на увеличение в них разбухающих слоев, т. е. слоев, которые после насыщения этиленгликолем увеличивают толщину пакета до 17 кХ за счет вселения его молекул между слюдоподобными слоями. В результате неупорядоченного переслаивания слоев с $d(001) = 14 \text{ кХ}$ и $d(001) = 17 \text{ кХ}$ на рентгенограммах появляется рефлекс с межплоскостным расстоянием, являющимся среднестатистическим промежуточным между 14 и 17 кХ . Таким образом, в глинах гипсоносной толщи вниз по разрезу намечается увеличение разбухающих слоев и уже в глинах пестроцветной толщи, начиная с № 87,— все последующие образцы почти нацело состоят из разбухающих слоев. Рентгенограммы от этих глин (№ 80, 84 и 87) после насыщения этиленгликолем не отличаются по внешнему виду от типично монтмориллонитовых, т. е. дают целочисленную серию рефлексов от $d(001) = 17 \text{ кХ}$; однако это лишь кажущееся сходство, так как после прокаливания разбухающие слои уменьшаются до 14 кХ , а не до 10 кХ , как это имеет место с минералами монтмориллонитового ряда. Этим и отличается описанный разбухающий хлорит с $d(001) = 14 \text{ кХ}$ от типичного

монтмориллонита. Приводимые в некоторых работах (Стефан, Мак Еван, 1949) сведения о набухающем хлорите и так называемом диоктаэдрическом неразбухающем минерале с $d(001) = 14\text{kX}$, вероятно, относятся и к описываемому минералу; однако в случае его диоктаэдричности последний будет отличаться от них свойством увеличивать $d(001)$ при насыщении этиленгликолем до 17kX и уменьшить расстояние между пакетами после прокаливании до 14kX .

По-видимому, между типичным хлоритом и смешано-слоистым образованием, с одной стороны, и типичным монтмориллонитом — с другой, имеется достаточно стабильный диоктаэдрический разбухающий минерал с $d(001) = 14\text{kX}$. Первый эндоэффект на термограммах этих образцов отличается относительно большей интенсивностью и имеет макси-



Фиг. 3. Электронномикроскопический снимок обр. № 75. Пестроцветная толща. Видны прозрачные и полупрозрачные агрегаты разбухающего хлорита, чешуйки гидрослюды и хлорита. Ув. 8000.

мум при $180\text{--}280^\circ\text{C}$. Очевидно это обстоятельство является результатом возрастания роли гидратированных слоев в хлоритах. Помимо этого эффекта, кривые нагревания содержат также два (или три) эндоэффекта и один экзоэффект.

В пестроцветной толще (в отличие от гипсоносной) палыгорскит не является породообразующим минералом, но присутствует в заметных количествах — особенно в верхней части разреза (на контакте с гипсоносной). Таким образом, тенденция уменьшения роли палыгорскита от молодых к более древним образованиям выдерживается и в пестроцветной толще. В шорахбурской толще палыгорскит обнаружен в виде не-

значительной примеси и приурочен лишь к маломощному горизонту приблизительно в средней части разреза. Породообразующим минералом здесь является монтмориллонит, который при насыщении этиленгликолем разбухает до 17kX ; после прокаливания основной рефлекс уже имеет $d(001) = 10\text{kX}$.



Фиг. 4. Электронномикроскопический снимок образца № 12. Шорахбюрская толща. Мелкодисперсная полупрозрачная масса монтмориллонита и отдельные крупные чешуйки гидрослюда и хлорита. Ув. 8000.

В формировании минералогического состава глин третичных толщ Приереванского района подавляющее значение имели терригенные глинистые минералы; анализ фактического материала позволяет утверждать, что последние образовались, главным образом, на массивах среднего состава в условиях теплого умеренно влажного (шорахбюрская толща) и аридного климата (пестроцветная и гипсоносная толщи). Указанные факторы (климат и состав размываемых пород) явились главными причинами, определившими направление и характер выветривания на континенте, что, в свою очередь, существенным образом отражалось на осадках шорахбюрского бассейна. Период накопления пестроцветной и особенно гипсоносной толщ характеризовался широким развитием на суше магнезиального глинистого минерала, т. е. палыгорскита, терригенное происхождение которого объясняется, главным образом, обломочной формой частиц, климатическими условиями, господствовавшими на континенте, и распределением его по отдельным толщам (наибольшее в гипсоносной и почти полное отсутствие — в шорахбюрской). Незначительная часть палыгорскита, возможно, имеет аутигенное происхождение. Уловить какие-либо диагенетические изменения этого минерала нам не удалось.

Совершенно другая картина наблюдается в поведении хлорита. Последний, так же как и палыгорскит, был привнесен в бассейн в виде взвесей, однако, возможно, уже на суше, хлорит испытывает заметные изменения, которые еще более усиливаются в осадке. Эти изменения выражались в разрушении наиболее неустойчивых структурных элементов в хлоритах и образовании разбухающих при насыщении этиленгликолем («монтмориллонизированных») слоев. В настоящее время мы не имеем возможности представить конкретный механизм тех преобразований, которые совершаются в структуре хлоритов, можно лишь утверждать, что этот процесс (образование разбухающих слоев) затрагивает прежде всего состав и конфигурацию октаэдрической сетки между слюдоподобными слоями, которая, тем не менее, не разрушается полностью и сохраняет упорядоченность настолько, что выдерживает термообработку в 600°C . Возможно разрушение гидраргиллитозой (или бруситовой) сетки способствует переходу алюминия (или магния), окруженного молекулами воды, из фиксированного в обменное состояние (во всяком случае высвобождению этих катионов из октаэдрического положения). Измененный подобным образом межслоевой промежуток приобретает способность разбухать. Таким образом, этот процесс постепенно приводит к возникновению смешанно-слоистых структур, в которых роль разбухающих слоев от молодых к более древним образованиям постепенно возрастает.

Следующая стадия преобразования хлоритов — это переход смешанно-слоистого образования в вышеописанный разбухающий (возможно диоктаэдрический) минерал с $d(001) = 14\text{kX}$ (после прокаливании до 600°C).

Как уже было указано, породообразующим минералом в глинах шорахбюрской толщи является монтмориллонит. Наличие у образцов 42, 18 и 6 линий с $d = 7\text{kX}$ свидетельствует о том, что в качестве свободной фазы в небольшом количестве присутствуют хлоритовые слои. Последнее обстоятельство говорит о том, что часть монтмориллонита шорахбюрской толщи является конечной стадией преобразования хлоритов через последовательный ряд: хлорит-смешанно-слоистые структуры — разбухающий (возможно диоктаэдрический) минерал с $d(001) = 14\text{kX}$ — монтмориллонит.

Интересно отметить, что гидрослюда, присутствующая в качестве породообразующего минерала во всех изученных толщах, не обнаруживает сколько-нибудь существенных изменений, т. е. оказывается весьма устойчивой к широким колебаниям условий среды.

Таким образом, допуская, что минералогический состав глинистых осадков в изученных отложениях формируется главным образом за счет терригенных глинистых минералов, вместе с тем необходимо подчеркнуть и немаловажное значение диагенетических процессов, приводящих к стадийному изменению терригенных компонентов в результате разрушения наиболее неустойчивых структурных элементов в глинистых минералах. При этом терригенные глинистые минералы (в данном случае палыгорскит) могут оказать существенную помощь при рекон-

струкции палеоклиматических условий и определении состава источников питания; вместе с другими минералами, образовавшимися *in situ*, диагенетически измененные глинистые минералы могут осветить некоторые черты тех позднейших процессов, которые имели место в осадке и, возможно, в породе. Эти изменения в наиболее общей форме возникают в результате того, что сравнительно сложно построенные глинистые минералы, попадая в осадок (т. е. в обстановку, которая существенно отличается от условий их образования), оказываются неустойчивыми и испытывают стадийные превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Викулова М. Ф. и др. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. Госгеолиздат, 1957.
2. Викулова М. Ф. Применение электронного микроскопа для изучения тонкодисперсных минералов. Тр. ВСЕГЕИ, № 2, 1950.
3. Гинзбург И. И. Стадийное выветривание слюды и хлоритов. В кн. «Вопросы петрографии и минералогии», т. 2, М., АН СССР, 1953.
4. Гинзбург И. И. и Рукавишников И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд. АН СССР, 1951.
5. Горбунов Н. И. и др. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, глин и почв. Изд. АН СССР, 1952.
6. Грим Р. Минералогия глин. Изд. ИЛ, 1956.
7. Зхус И. Д. О стадийном изменении глинистых минералов. ДАН СССР, т. 115, № 2, 1957.
8. Коссовская А. Г. Литолого-минералогическая характеристика и условия образования глин продуктивной толщи Азербайджана. АН СССР, тр. ИГН, 1954.
9. Клубова Т. Т. О минералогическом составе глинистых пород красноцветной толщи Прибалхашского района Западной Туркмении. ДАН СССР, т. 112, № 3, 1957.
10. Росс Х. С. и Гендрик С. Б. Минералы группы монтмориллонита, их происхождение и отношение к почвам и глинам. Вашингтон. Перевод библиотеки почвенного института АН СССР, 1945.
11. Рухин А. Б. Проблема происхождения красноцветных толщ. Вестник ЛГУ, № 7, 1948.
12. Сердюченко Д. П. Хлориты, их химическая конституция и классификация. Изд. АН СССР, 1953.
13. Сердюченко Д. П. О сепиолитах, палыгорскитах и аттапульгитах. Мин. сб. Львовск. геол. о-ва, № 9, 1953.
14. Сеидов А. А. Литолого-минералогическое изучение глин майкопской свиты прикаспийской нефтеносной области. «Изв. АН СССР», серия геологическая, № 2, 1959.
15. Страхов Н. М. Образование осадков в современных водоемах. Изд. АН СССР, 1954.
16. Уокер Г. Ф. Вермекулит. В сб. «Рентгеновские методы определения минералов глин», ИЛ, 1955.
17. Stephen L., Mac-Ewan. Chloritic clay minerals in Kenper Marls. Clay Minerals Bulletin, N 4, 1949.