

УДК 551

СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ИЛЛИТ-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ИЗ КАТАГЕНЕТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ ВЕРХНЕЮРСКИХ НЕФТЕМАТЕРИНСКИХ ПОРОД

© 2023 г. В. А. Дриц^а, *, Б. А. Сахаров^а, **, Б. Б. Звягина^а, ***

^аГеологический институт РАН, Пыжжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

*e-mail: victor.drits@mail.ru

**e-mail: sakharovba@gmail.com

***e-mail: zbella2001@yahoo.com

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Иллит-сметитовые (I-S) минералы из верхнеюрских нефтеносных сланцев Дании и Северного моря были исследованы комплексом дифракционных и спектроскопических методов. Детальные структуры были определены для выявления механизма постседиментационной трансформации этих сланцев. Обычно в нефтеносных породах осадочных бассейнов генерация нефти происходит одновременно с диа- и катагенетической трансформацией I-S. Полученные результаты демонстрируют связь между этими двумя реакциями: молекулы NH₃, освобожденные из керогена во время максимального нефтеобразования, фиксируются как катионы аммония NH₄ в сметитовых или вермикулитовых межслоях, образуя структурные фрагменты слюды или тобелита. В результате этого твердофазового преобразования формируются смешанослойные структуры, состоящие из слоев иллита, тобелита, сметита и вермикулита (I-T-S-V).

Ключевые слова: нефтематеринские породы, диагенез–катагенез смешанослойных минералов, иллит-тобелит-сметит-вермикулит, кристаллохимические особенности смешанослойных минералов, твердофазовые преобразования.

DOI: 10.31857/S0024497X2370012X, EDN: BMNKHP

Смешанослойные минералы представляют собой замечательный пример одномерного порядка–беспорядка в природных и синтетических кристаллах [Drits, 1997]. Они состоят из слоев разной структуры и состава, которые чередуются в разных пропорциях и с разным распределением. Эффекты смешанослойности наблюдаются среди кристаллов с разнообразными слоистыми и псевдослоистыми структурами: силикатов, филло-манганатов, окислов, карбонатов и др. Существует несколько причин особого интереса к смешанослойным структурам. С дифракционной точки зрения они стимулируют развитие новых теоретических и методологических разработок, так как необычные дифракционные эффекты этих минералов не могут быть интерпретированы с позиций традиционных методов структурного анализа [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Moore, Reynolds, 1997; Sakharov, Lanson, 2013]. Исключительно широкая распространенность смешанослойных минералов в различных геологических обстановках континентов и океанов в

пределах верхней оболочки Земли, а также тот факт, что образование некоторых из них приурочено к определенным геологическим условиям, и многие другие факторы позволяют рассматривать эти минералы как важный геохимический индикатор, позволяющий реконструировать историю формирования осадочных бассейнов [Дриц, Косовская, 1990, 1991].

В данной работе приводится обзор результатов изучения комплексом методов глинистых минералов из верхнеюрских сланцев Северного моря, верхнеюрской рифтовой провинции, включающей Центральный грабен и грабен Викингов, где эти сланцы являются наиболее продуктивными нефтематеринскими породами [Drits et al., 1997a, 1997b, 2002a, 2005; Drits, Zviagina, 2009; Lindgreen, 1994; Lindgreen et al., 2000; Sakharov et al., 1999a, 1999b]. Для изучения использовался ядерный материал скважин, пробуренных как в пределах этой провинции, так и вне ее, в частности, в разных участках Норвежско-Датского бассейна. Верхнеюрские сланцы этого бассейна содержали

незрелое органическое вещество с низкой отражательной способностью витринита. Цель проводимых исследований состояла в том, чтобы ответить на два основных вопроса.

1) Имеют ли какие-либо специфические кристаллохимические особенности глинистые минералы, сформировавшиеся в процессе диагенеза—катагенеза в нефтематеринских породах?

2) Каков структурный механизм диа- и катагенетических преобразований этих минералов?

При решении этих вопросов основное внимание было обращено на всестороннее изучение смешанослойных минералов, в частности иллит-смектитов, которые наиболее чувствительны к изменению физико-химических условий вмещающих их пород. Кроме того, интерес к иллит-смектитам определялся следующими тремя факторами.

1) Иллит-смектиты являются промежуточным звеном в ряду структурных преобразований смектита в иллит, известных как иллитизация смектитов. Считается общепризнанным, что иллитизация смектитов, т.е. увеличение К-содержащих иллитовых слоев с глубиной погружения пород и повышением температуры, является характерным для осадочных бассейнов, гидротермально измененной пирокластики, бентонитов и т.п.

2) Иллитизация смектитов происходит одновременно и при тех же температурах и давлениях, что и образование нефти в нефтематеринских породах. Нефтяное окно характеризуется температурным интервалом в 70–130°C и теми же значениями витринитовой отражательной способности (0.5–1.0%), соответствующими максимальной иллитизации смектитов.

3) Термическое разложение органического вещества, приводящее к формированию керогена и сырой нефти, сопровождается выделением молекул NH_3 , которые при восстановительных условиях и умеренно высоких рН преобразуются в растворе в катионы NH_4 . В этих условиях возможна фиксация этих катионов в структуре смешанослойных минералов.

Авторами разработан новый подход к интерпретации дифракционных картин, получаемых от смешанослойных минералов [Drits et al., 1997a, 1997b, 2002a, 2005; Sakharov et al., 1999a; Sakharov, Lanson, 2013]. Реализация данного подхода позволила на принципиально новом уровне изучить структурные характеристики исследуемых смешанослойных иллит-содержащих минералов из глинистых сланцев. В частности, оказалось, что эти минералы состоят из трех типов слоев: слюдистых, смектитовых и вермикулитовых, чередующихся в зависимости от степени постседиментационных преобразований с разной степенью порядка—беспорядка. Разработанный подход позволил с высокой точностью определить содер-

жание каждого из чередующихся типов слоев. Примечательным оказался тот факт, что с увеличением степени постседиментационных преобразований высота слюдистых слоев увеличивалась от 9.98 Å, которая типична для К-содержащего иллита, до 10.05 Å. Был сделан вывод, что слюдистые межслои в исследуемых минералах содержат наряду с К катионы аммония. На основании полученных данных были сделаны два важных вывода.

1) Насыщение К и обезвоживание образцов из нефтематеринских сланцев Северного моря приводит к образованию смешанослойных структур, в которых 9.98 Å К-содержащие слои чередуются с NH_4 -содержащими слоями.

2) В естественном состоянии иллит-содержащие смешанослойные минералы представляют собой четырехкомпонентные структуры, в которых чередуются иллитовые, тобелитовые, смектитовые и вермикулитовые слои (I-T-S-V).

Таким образом, смешанослойные иллит-содержащие минералы из нефтематеринских пород Северного моря отличаются по своим структурно-кристаллическим особенностям от всех известных иллит-смектитовых фаз, ранее описанных в литературе.

МЕТОДОЛОГИЯ

В течение долгого времени структурное изучение смешанослойных фаз ограничивалось рамками двухкомпонентных систем, то есть определением содержания и распределения чередующихся иллитовых и смектитовых слоев [Shutov et al., 1969a, 1969b; Дриц, Сахаров, 1976]. Однако позднее был разработан более общий подход, основанный на моделировании рентгенограмм многокомпонентных и многофазовых смешанослойных систем. В частности, прямое сравнение расчетных и экспериментальных дифракционных картин позволило воспроизвести не только положение отражений, но и их профили и интенсивности, которые в значительной степени зависят от соотношения и характера чередования слоев. В дополнение к частому появлению многокомпонентных смешанослойных фаз, новый метод предложенный первоначально В.А. Дрицем [Drits et al., 1997a, 1997b] и Б.А. Сахаровым [Sakharov et al., 1999a, 1999b], обнаружил существование, а часто и сосуществование смешанослойных фаз, демонстрирующих “необычный” состав и/или порядок распределения чередующихся слоев и фаз [Drits et al., 1997a, 1997b, 2002a, 2002b, 2004, 2005, 2007; Sakharov et al., 1999b, 2004; Lindgreen et al., 2000, 2002; Claret et al., 2004; McCarty et al., 2004, 2008]. Таким образом, этот новый подход ставил под сомнение общепринятое описание иллитизации смектита в диа- и ка-

тагенетических рядах, основанных на обычных критериях идентификации иллит-сметитов.

МУЛЬТИТЕСТОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЛЛИТ-СМЕКТИТОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Цель этой части статьи – продемонстрировать, как с помощью процедуры максимально близко моделирования экспериментальных рентгенограмм можно надежно определить структурную модель смешанослойного образца. Для ее достижения исследуются дифракционные картины образца, насыщенного различными обменными катионами (например, Na, Ca, Mg, K, NH₄) и находящегося как в воздушно-сухом, так и гликолированном состоянии. Принцип этого метода заключается в том, что каждая отдельная обработка одного и того же образца является независимой проверкой его статистической структурной модели, потому что каждая обработка изменяет толщину и эффективное рассеяние разбухающих слоев, но сохраняет содержание разбухающих и неразбухающих слоев и характер их распределения. Такой подход позволяет определять структурные параметры, которые трудно или даже невозможно получить другими современными методами.

Моделирование рентгенограмм

Высокая эффективность мультитестового метода была продемонстрирована в работах многих исследователей. Модели смешанослойных структур включают количество (не ограничивающееся двумя компонентами), природу и пропорции различных типов слоев, межслоев и их статистическое чередование. Слоевые последовательности в смешанослойных структурах могут подчиняться различным законам, которые отличаются фактором ближнего порядка, R , равным количеству ближайших предшествующих слоев, которые влияют на вероятность появления конечного слоя данного типа. В случае $R = 0$ разные типы слоев чередуются случайным образом, а при $R = 1$ нахождение слоя данного типа зависит от ближайшего слоя предшественника. В смешанослойных структурах с факторами ближнего порядка $R = 2$ или 3 положение того или иного слоя зависит от двух или трех предшествующих слоев. Для описания чередования слоев в двухкомпонентных структурах, например с $R = 2$, используются коэффициенты P_{ijk} (детальное описание вероятностных параметров, характеризующих различные варианты чередования слоев разных типов с факторами ближнего порядка $R = 0, 1, 2$ или 3 в смешанослойных структурах см. в работах [Дриц,

Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Moore, Reynolds, 1997; Sakharov, Lanson, 2013]).

Поскольку различные обработки могут изменить толщину и рассеивающую способность разбухающих межслоев, но не распределение слоев в кристаллитах, согласованная модель структуры при моделировании соответствующих дифрактограмм, получается, когда последовательности слоев в этих моделях практически идентичны для разных рентгенограмм одного и того же образца. Кроме того, относительное содержание различных фаз, определяемое путем моделирования экспериментальных дифрактограмм, должно быть близким.

Инструментальные и экспериментальные факторы (радиус гониометра, длина и толщина ориентированных образцов, массовые коэффициенты поглощения, атомные координаты и др.) вводятся в расчеты с учетом рекомендаций [Drits, Tchoubar, 1990; Moore, Reynolds, 1987, 1997].

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФИКСИРОВАННОГО АММОНИЯ В ИЛЛИТ-СМЕКТИТАХ

Х. Линдгрин [Lindgreen, 1994], используя метод изотопного растворения, с высокой точностью определил содержание фиксированных катионов NH₄ в исследованных I-S образцах и заключил, что способность катионов аммония к фиксации в смешанослойных структурах выше, чем у катионов K. Проблема состояла в том, что применение традиционных методов интерпретации дифракционных картин не позволяло однозначно определять характер распределения катионов K и NH₄ в межслоях преобразованных иллит-сметитовых структур. Ее решение стало возможным при изучении образцов предварительно насыщенных катионами K с последующим их нагреванием при 150°C [Drits et al., 1997a]. Предполагалось, что в таких дегидратированных структурах катионы K и NH₄ могут распределяться двумя возможными способами. В одной из структур они распределены равномерно, то есть каждый межслой содержит одинаковое количество K и NH₄, тогда как в другой каждый межслой содержит либо только катионы K, либо только аммония, NH₄, то есть в такой структуре чередуются иллитовые и тобелитовые слои, высоты которых равны 9.98 Å и 10.33 Å [Eugster, Munoz, 1966] соответственно. В рамках каждой модели были рассчитаны дифракционные картины, соответствующие структурам, в которых соотношение NH₄ : K увеличивалось от 0 : 1 до 1 : 0 с шагом 0.1. Анализ этих картин показал, что позиции базальных рефлексов нечувствительны к распределению катионов K и NH₄. Действительно, регрессионные уравнения, связывающие линейное повышение значений $d(001)$ с увеличением содержа-

ния NH_4 в структурах обеих моделей, оказались практически идентичными. Примечательно, расчеты показали, что значения $d(001)$ и значения полной ширины на полувысоте $\text{FWHN}(00l)$ зависят только от пропорций слоевых типов, а не от катионной заселенности межслоев. Поэтому при фиксированной пропорции типов слоев значения $d(001)$ и $\text{FWHN}(00l)$ изменяются незначительно при разных количествах K и NH_4 в межслоевых промежутках 9.98 и 10.33 Å слоев. Другая особенность сравниваемых дифракционных картин, состояла в том, что после коррекции на угловое уширение, $00l$ рефлексы структур первой модели имели практически одинаковую полуширину на половине высоты (FWHN) рефлекса, тогда как для структур второй модели, в которых чередуются слои разной высоты и рассеивающей способности, последовательное увеличение тобелитовых межслоев (W_{NH_4}) и уменьшение иллитовых ($1 - W_{\text{NH}_4}$) сопровождается увеличением отношения полуширин рефлексов с индексами 005 и 002 ($\text{FWHN}(005)/\text{FWHN}(002)$) вплоть до максимального значения при $W_{\text{NH}_4} = 0.50$, а затем уменьшается при дальнейшем увеличении отношения полуширин. Полученные результаты использовались для интерпретации дифракционных картин представительной коллекции K -насыщенных и прогретых природных образцов с разным содержанием NH_4 . В частности, на основе анализа скорректированных профилей 002 и 005 рефлексов определялись значения $d(002)$, $d(005)$, $\text{FWHN}(002)$, $\text{FWHN}(005)$ и отношения $\text{FWHN}(005)/\text{FWHN}(002)$. Эти экспериментальные значения использовались для определения содержания NH_4 в каждом образце, основываясь на взаимозависимостях между содержанием тобелитовых и иллитовых слоев и соответствующими значениями $d(001) = 5d(005)$ и $\text{FWHN}(005)/\text{FWHN}(002)$.

Реализация данного подхода позволила на принципиально новом уровне изучить структурные характеристики исследуемых смешанослойных иллит-содержащих минералов из сланцев. Наиболее важным результатом проведенных исследований является тот факт, что содержание W_{NH_4} , определенное с высокой точностью для каждого исследованного образца методом изотопного растворения, оказалось идентичным или очень близким количеству аммония, определенного методом рентгеновского анализа [Drits et al., 1997a].

Как уже упоминалось, смешанослойные минералы нефтематеринских сланцев Северного моря состоят из иллитовых, смектитовых и вермикулитовых слоев, чередующихся в зависимости от степени постседиментационных преобразований с разной степенью порядка—беспорядка каждого из чередующихся типов слоев. Разработанный

подход позволил с высокой точностью определить содержание каждого из чередующихся типов слоев. В результате сделаны два важных вывода.

1) Насыщение K и обезвоживание образцов из нефтематеринских сланцев Северного моря приводит к образованию смешанослойных структур, в которых 9.98 Å K -содержащие слои чередуются с 10.33 Å NH_4 -содержащими слоями тобелита.

2) В естественном состоянии иллит-содержащие смешанослойные минералы представляют собой четырехкомпонентные структуры, в которых чередуются иллитовые, тобелитовые, смектитовые и вермикулитовые слои [Drits et al., 1997b].

Вместе с тем исследование I-S из среднемеловых нефтематеринских пород западной Гренландии [Drits et al., 2005] показало, что структурные особенности NH_4 -содержащих I-S более разнообразны, чем те, которые были описаны в структурных моделях [Drits et al., 1997a]. В частности, сочетание высокого содержания разбухающих слоев и низких концентраций фиксированных ионов NH_4 может затруднить и даже сделать невозможным определение фактического распределения катионов K и NH_4 по слюдистым межслоям в I-S. В этом случае необходимо учитывать влияние средней толщины областей когерентного рассеяния, ОКР, и вариации толщин слоев на профили базальных отражений. Таким образом, для создания новой более усовершенствованной методики определения содержания и распределения NH_4 в иллит-смектитах требовалось, во-первых, рассмотреть структурные модели иллит-смектитов, имеющих разное распределение K и NH_4 по слюдистым межслоям, и разные ОКР в условиях отсутствия или наличия флуктуаций толщин слоев разного типа, и, во-вторых, разработать дифракционные критерии, применение которых позволило бы решать поставленную задачу при изучении природных образцов.

Структурные модели

После насыщения иллит-смектитов катионами K и дегидратации смектитовых межслоев K -содержащие смектитовые слои имеют толщину равную 9.98 Å. Дифрактограммы от таких иллит-смектитов содержат целочисленную серию базальных отражений, которые имеют одинаковую полуширину на половине высоты максимума интенсивности (FWHN). Если слюдистые межслои иллит-смектитов наряду с K содержат NH_4 , тогда последние могут иметь одно из двух основных распределений. В модели I катионы K и NH_4 распределены гомогенно, т.е. каждый слюдистый межслой содержит одинаковое количество K и NH_4 . В модели II слюдистые межслои содержат либо K либо NH_4 . Основная дифракционная раз-

ница моделей в том, что базальные рефлексы имеют одинаковый индекс l имеют разные $FWHH(00l)$.

Модель I может иметь две разновидности, модель Ia и Ib. В модели Ia все K-содержащие смектитовые слои имеют одинаковую толщину 9.98 Å. Статистически взвешенная толщина (K + NH₄)-содержащих слюдистых слоев определяется формулой:

$$H = 10.33C_{NH_4} + 9.98C_K,$$

где C_{NH_4} и C_K – относительные содержания K и NH₄.

В отличие от модели Ia в модели Ib толщина K-насыщенных смектитовых слоев варьирует в небольших пределах относительно средней толщины. Представим, что толщина K-насыщенного смектитового слоя равна $(9.98 \pm \epsilon)$ Å, где ϵ является переменной. Если закон распределения ϵ является нормальным гауссианом, тогда вероятность встречаемости слоев с фиксированным значением ϵ определяется Гауссовой функцией со стандартным отклонением $\Delta_S = (\sum_n(\epsilon^2/n))^{1/2}$. Чем больше Δ_S , тем больше интервал, в котором происходят флуктуации слоевых толщин.

В модели II также выделяется две разновидности. Отсутствие флуктуаций слоевых толщин (модель IIa) позволяет рассматривать K-насыщенные и обезвоженные NH₄-содержащие иллит-смектиты как состоящие из двух типов слоев: 9.98 Å иллитовых и K-насыщенных смектитовых и 10.33 Å тобелитовых слоев. В рамках модели IIb из-за флуктуаций толщин K-насыщенных смектитовых слоев смешанослойные структуры должны состоять из трех типов слоев: 9.98 Å иллитовых, 9.98 Å K-смектитовых и 10.33 Å тобелитовых слоев. Величина Δ_S для K-смектитовых слоев является варьируемым параметром.

Для каждой модели Ia, Ib, IIa и IIb значения $d(00l)$ и $FWHH(00l)$ были определены из рассчитанных дифрактограмм, содержащих различные концентрации чередующихся слоев. Содержание 10.33 Å слоев в модели II изменялось от 0 до 50% и области когерентного рассеяния содержали в среднем 5, 6, 8, 12 и 16 слоев. Для модели IIa была получена серия регрессионных уравнений, связывающая концентрацию NH₄ тобелитовых слоев с $d(00l)$, $FWHH(00l)$ и средним числом слоев N в ОКР:

$$W_{NH_4} = 13.910d(005) - 27.751 = 2.782d(001) - 27.751, \quad (1)$$

$$W_{NH_4} = 0.5 - B_N \{ \ln [A_N / FWHH(00l)] \}^{1/2}. \quad (2)$$

В частности для $l = 2$ $A_N = 0.001 + 6.500/N$, $B_N = -0.011 + 17.273/N$, а для $l = 5$ $A_N = 0.414 + 6.061/N$, $B_N = 0.385 + 3.072/N$. Используя эти

уравнения из экспериментально измеренных $d(00l)$, $FWHH(00l)$, можно определить N и W_{NH_4} .

В случае модели IIb учет дополнительного параметра Δ_S приводит к тому, что для решения проблемы необходимо использовать метод моделирования дифракционных картин. Результаты такого моделирования показали, что те же самые профили и $FWHH(00l)$ базальных рефлексов могут быть получены варьируя либо N либо Δ_S .

В качестве примера, демонстрирующего чувствительность рентгеновской дифракции к различному распределению фиксированных катионов K и NH₄ в NH₄-содержащих I-S, приведем результаты анализа дифракционных картин для образца UM1002. Моделирование экспериментальной дифрактограммы этого образца, насыщенного Mg, показало, что количество разбухающих смектитовых слоев в I-S равно 13%. В соответствии со средним содержанием катионов NH₄, W_{NH_4} , определенным по величине $d(005)$ из уравнения 1, отношение $C_K / (C_K + C_{NH_4})$ в слюдоподобных межслоях должно быть равно 0.71, а толщина этих слоев 10.077 Å. Тогда структурная модель, которая состоит из 13% 9.98 Å K-смектитовых и 87% 10.077 Å слюдоподобных слоев, чередующихся случайным образом, показывает, во-первых, что расчетные значения $FWHH(002)$ и $FWHH(005)$ практически совпадают (0.540° и $0.600^\circ 2\theta$) и, во-вторых, что для рефлекса 002 экспериментальное значение $FWHH$ (0.568) близко к расчетному, тогда как для рефлекса 005 экспериментальное значение $FWHH$ (0.800) резко отличается от расчетного (рис. 1а). Как было отмечено ранее, уширение базального отражения 005 может быть достигнуто за счет вариаций толщины K-смектитовых слоев. Оказалось однако, что удовлетворительное соответствие экспериментальных профилей рефлексов 002 и 005, наблюдаемых для образца UM1002, и рассчитанных для модели, в которой 13% слоев 9.98 Å K-смектитовых слоев переслаиваются с 87% 10.06 Å слюдоподобными слоями (см. рис. 1б), можно достигнуть только, если стандартное отклонение флуктуаций толщины K-смектитовых слоев было увеличено до нереально высокого значения $\Delta_S = 0.70$ Å. Поэтому модель сосуществования катионов K и NH₄ в слюдоподобных межслоях следует отвергнуть. Реальная структура NH₄-содержащего I-S в обр. UM1002 соответствует модели, в которой чередуются межслои иллита (63%), тобелита (24%) и K-смектита (13%) (см. рис. 1в, 2).

Детальный анализ показал, что принадлежность NH₄-содержащих иллит-смектитов к модели II может быть получена в следующих двух случаях: во-первых, когда структура характеризуется низким содержанием смектитовых слоев ($W_S < 20\%$) и, во-вторых, даже при $W_S > 20\%$, когда в слюдистых межслоях отношение $C_{NH_4} / (C_{NH_4} + C_K) \geq 0.20$.

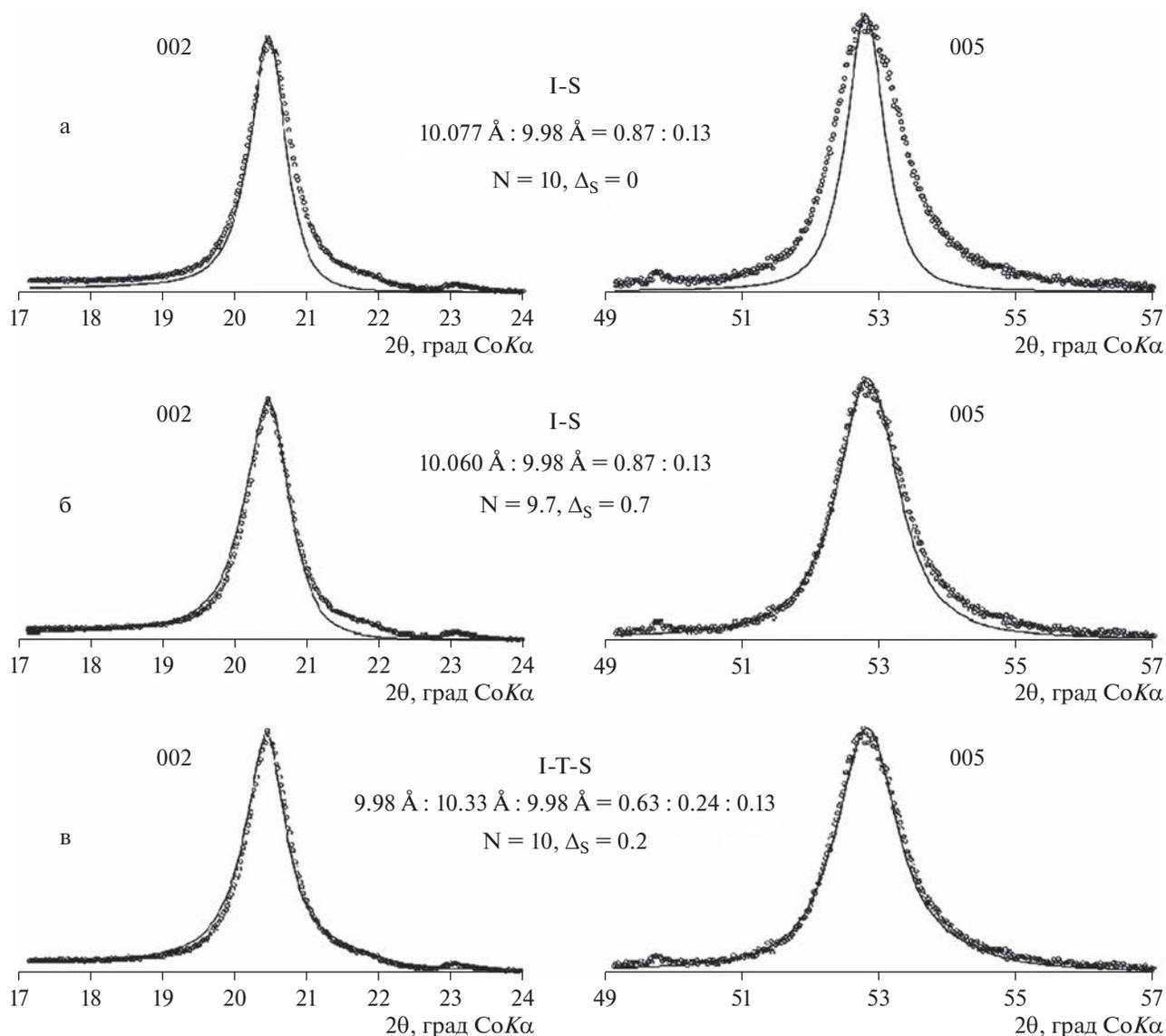


Рис. 1. Экспериментальные дифракционные профили (светлые кружки) базальных отражений 002 и 005 К-насыщенного и прогретого при 150°C образца UM1002 сравниваются с рассчитанными (сплошные линии) для двух структурных моделей I-S, в которых чередуются (K + NH₄)-содержащие слюдоподобные 10.077 Å (а), 10.060 Å (б) и смектитовые 9.98 Å слои и для модели I-T-S, с чередующимися 9.98 Å иллитовыми, 10.33 Å тобелитовыми и 9.98 Å смектитовыми слоями (в).

Анализ дифрактограмм, соответствующих моделям Ia и Ib, показывает, что их отличительной особенностью являются либо одинаковые FWHH(001) (для модели Ia), либо разница между FWHH(002) и FWHH(005) значительно меньше, чем наблюдается для моделей IIa и IIb.

ТОБЕЛИТИЗАЦИЯ СМЕКТИТА И “ТОБЕЛИТОВОЕ ОКНО”

Общее содержание иллитовых слоев во всех изученных смешанослойных I-T-S-V [Drits et al., 2002a, 2002b; Sakharov et al., 1999a, 1999b] является одинаковым и равным (65 ± 3)% независимо от

локализации, глубины погружения пород и температуры. Этот принципиально новый и важный результат показывает, что катагенетические преобразования нефтесодержащих пород не изменяют содержания иллитовых слоев в смешанослойных структурах, но сопровождаются увеличением тобелитовых слоев. Это означает, что эти преобразования сопровождаются не иллитизацией, а тобелитизацией смектитов, т.е. трансформация смектитовых слоев в слюдистые происходит только за счет фиксации аммония. Анализ зависимости содержания новообразованных тобелитовых слоев от температуры и отражательной способности витринита показал, что концентрация этих

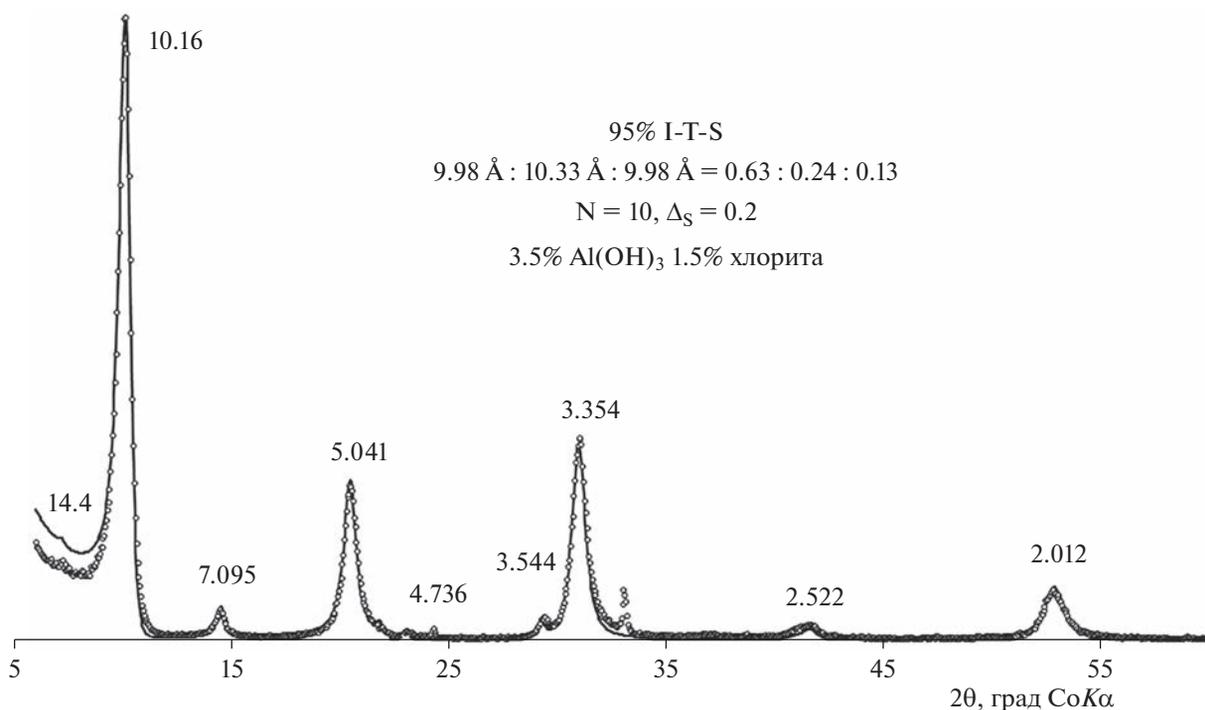


Рис. 2. Экспериментальная дифрактограмма (светлые кружки) К-насыщенного и прогретого при 150°C образца UM1002 сравнивается с рассчитанной дифракционной картиной (сплошная линия) для модели неупорядоченной смешанослойной структуры I-T-S с чередующимися 9.98 Å иллитовыми, 10.33 Å тобелитовыми и 9.98 Å смектитовыми слоями.

слоев не превышает 10% при $T < 100^\circ\text{C}$ и $R_0 < 0.60\%$. При увеличении глубины залегания пород и росте температуры ($110^\circ < T < 140^\circ\text{C}$), и отражательной способности витринита ($0.6 < R_0 < 0.70\%$) содержание тобелитовых слоев, W_{NH_4} , достигает 20–22%. При возрастании R_0 от 0.7 до 1.0% значения W_{NH_4} не увеличиваются. Интервал физико-химических условий, когда максимальное выделение NH_3 , происходящее при $R_0 = 0.6–0.7\%$, совпадает с интенсивной тобелитизацией смектитовых межслоев в иллит-смектитах названо нами “тобелитовым окном”. “Нефтяное окно” соответствует $80^\circ < T < 140^\circ\text{C}$ и $0.6 < R_0 < 1.3$. Таким образом, интенсивная тобелитизация, характеризующаяся “тобелитовым окном”, происходит в пределах “нефтяного окна”, когда высокая концентрация NH_4 и температура в интервале 110–140°C обеспечивают необратимую фиксацию этих катионов в смектитовых межслоях.

*Особенности катионного состава I-T-S-V
и структурный механизм
их катагенетических преобразований*

Проблема определения структурных формул смешанослойных I-T-S-V состояла в том, что исследуемые образцы, особенно на начальной стадии катагенеза, содержали заметные количества

каолинита. Нами разработана методика, позволяющая определять как структурные формулы I-T-S-V, так и концентрацию каолинита. Оказалось, что увеличение межслоевых катионов аммония не сопровождается изменением числа катионов К равного 0.38 ± 0.02 на формульную единицу. Этот результат – еще одно свидетельство тобелитизации смектитов в процессе постседиментационных преобразований нефтематеринских пород.

Увеличение NH_4 тем не менее сопровождается увеличением тетраэдрического и октаэдрического Al и уменьшением октаэдрических катионов Fe и Mg. Таким образом, процесс тобелитизации смектитов можно представить как последовательное замещение смектитовых межслоев тобелитовыми путем миграции межслоевых катионов и части тетраэдрических катионов Si в раствор и катионов Al и NH_4 из раствора. В результате замещения Si на Al увеличивается отрицательный заряд тетраэдрических сеток 2 : 1 слоев и теряется их способность к разбуханию. Тот факт, что содержание К, как и содержание иллитовых слоев в смешанослойных I-T-S-V, не зависит от места их локализации, глубины погружения пород и температуры является свидетельством твердофазового преобразования этих минералов.

Известны три основные модели структурных преобразований глинистых минералов: твердо-

фазовые реакции, кристаллизация или перекристаллизация и вызревание по Освальду. Каждый из этих процессов сопровождается изменением химического состава, но только в случае твердофазовых реакций можно объяснить постоянство содержаний иллитовых слоев при общем увеличении концентраций слюистых слоев за счет тобелизации смектита. Характерной особенностью твердофазовых превращений является то, что размер и особенно форма частиц практически не меняются, тогда как процессы новообразования и вызревания по Освальду сопровождаются ростом размеров частиц, которые приобретают регулярную форму. Независимое подтверждение твердофазовых превращений I-T-S-V получено с помощью атомной силовой микроскопии [Drits et al., 2002a]. Применение этого метода показало, что морфологические особенности индивидуальных частиц I-T-S-V и их размеры практически не зависят от глубины погружения породы.

Селективная сорбция и фиксация катионов аммония

Один из важных вопросов состоял в следующем: почему NH_4 , а не K формирует новообразованные слюистые слои? Одна из возможных причин могла быть связана с тем, что концентрация K в растворе слишком низка по сравнению с NH_4 . Однако, анализ поровых вод показал, что концентрация K в них в несколько раз выше, чем NH_4 . Более того, оказалось, что существует прямо пропорциональная зависимость между количеством фиксированного в структуре аммония и содержанием аммония в растворе. Преимущественная адсорбция NH_4 в слюистых минералах может быть обусловлена разной реакцией катионов, имеющих разный размер, к увеличению межслоевого заряда: чем больше размер катиона, тем легче осуществляется дегидратация межслоя. Ионные радиусы NH_4 и K равны 1.43 и 1.33 Å соответственно. При относительно низких зарядах смектитовых межслоев все катионы гидратированы. С увеличением заряда NH_4 ионы дегидратируются и фиксируются, во-первых, из-за их более крупных размеров и, во-вторых, из-за их способности образовывать водородные связи с базальным кислородом.

Последовательность структурных преобразований смешанослойных I-T-S-V минералов в процессе катагенеза

Анализ вероятностных параметров, характеризующих содержание и распределение иллитовых, тобелиитовых, смектитовых и вермикулитовых слоев в I-T-S-V минералах, позволил выявить характер структурных преобразований этих минералов на разных стадиях катагенетических пре-

образований. Смешанослойные минералы из образцов сланцев, отобранных выше “тобелиитового окна”, состоят из иллитовых, смектитовых и вермикулитовых слоев с ясно выраженной тенденцией к их сегрегации. Такое чередование разнотипных слоев не характерно для катагенетически измененных смешанослойных минералов и свидетельствует об их терригенном происхождении. Характерной особенностью смешанослойных I-T-S-V минералов, сформировавшихся в пределах “тобелиитового окна”, является четкая тенденция к упорядоченному чередованию, при котором не встречаются пары смектитовых слоев.

Источник сноса и исходный материал смешанослойных I-S

Тот факт, что все изученные смешанослойные минералы независимо от их местонахождения и глубины залегания содержат одно и то же количество собственно иллитовых слоев и катионов K, свидетельствует о том, что I-S-V и I-T-S-V сформировались из одного и того же исходного материала, имеющего единый источник сноса. Предполагается, что исходный I-S-V транспортировался из области Фенноскандинавского щита и был представлен продуктами выветривания иллита. Тот факт, что в смешанослойных минералах не измененных катагенезом, чередование I, S и V слоев происходит с тенденцией к сегрегации косвенно подтверждает терригенное происхождение этих минералов, поскольку такой тип чередования разнотипных слоев не свойственен катагенетически измененным смешанослойным структурам.

НЕФТЕМАТЕРИНСКИЕ ПОРОДЫ СРЕДНЕКЕМБРИЙСКИХ–РАННЕОРДОВИКСКИХ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ БАЛТИЙСКОГО РЕГИОНА. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

На примере нефтематеринских верхнеюрских пород Северного моря [Drits et al., 1997a], нами установлено, что процесс образования нефти сопровождается не иллитизацией, как это до сих пор считалось, а тобелиитизацией смектитов, т.е. увеличение слюистых слоев происходит исключительно за счет селективной фиксации катионов аммония в бывших смектитовых и вермикулитовых межслоях. Возникал естественный вопрос: являются ли особенности, установленные для изученных смешанослойных минералов, характерными только для нефтематеринских пород Северного моря или образование I-T-S или I-T-S-V структур является типичным при формировании нефти в постседиментационно преобразованных осадочных породах? Ответ на этот вопрос имеет не только научное, но и практическое значение. Дело в том, что, однажды возникнув, тобелиитовые слои обладают высокой устойчивостью к на-

греванию (свыше 400°C). В этих условиях можно предполагать, что присутствие значительной концентрации тобелитовых слоев в смешанослойных минералах может свидетельствовать о процессах нефтеобразования в породах, в которых по разным причинам не сохранились следы присутствия нефти, но сохранилась специфика смешанослойных структур. Кроме того, если тобелитизация смектитов является процессом типичным для нефтематеринских пород, то К/Аг данные не могут использоваться для временных датировок диагенеза—катагенеза.

В качестве объекта исследования были выбраны глинистые минералы из черных сланцев среднекембрийского-раннеордовикского возраста Балтийского региона [Lindgreen et al., 2000]. Толщина отложений этих сланцев варьирует от 130 м в Дании до 1 м в Эстонии. В период образования Каледонской складчатой зоны черные сланцы вблизи Дании, вдоль ословских фьордов Норвегии и южной Швеции были погружены на глубины до 4.5 км и подвержены температурам до 200–220°C [Jensenis, 1987; Vejebak et al., 1994]. Сланцы центральной Швеции и Эстонии подверглись лишь незначительным постседиментационным преобразованиям. Органическое вещество в этих последних находится в незрелом состоянии по отношению к генерации нефти. Данные пиролиза свидетельствуют о том, что это органическое вещество имеет высокий потенциал для образования нефти (высокое значение S2 пика), но процесс генерации нефти находится лишь на начальной стадии (низкое значение S1 пика). Однако до настоящего времени в рассматриваемом районе нефтематеринские породы так же, как и нефтяные резервуары не обнаружены.

*Кристаллохимические особенности
смешанослойных минералов в зависимости
от степени постседиментационного
изменения пород*

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что все образцы могут быть подразделены на две основные группы. Первая группа включает образцы начального диагенеза (Эстония, центральная Швеция), тогда как вторая — образцы, подвергнутые глубинному катагенезу — начальному метаморфизму. Тонкая глинистая фракция (<0.5 м) образцов первой группы представлена смесью двух смешанослойных I-S фаз. Одна из них, высокоиллитовая фаза содержит только 5% смектитовых межслоев, тогда как другая, низкоиллитовая, состоит из 75% иллитовых и 25% смектитовых межслоев. В обеих фазах распределение слюдястых и смектитовых слоев осуществляется с максимально возможной степенью порядка при R = 1, т.е. в структурах этих фаз два смежных смектитовых слоя не встречаются. Ха-

рактерным является то, что структурные и вероятностные характеристики высокоиллитовых и низкоиллитовых фаз являются одинаковыми для всех изученных образцов первой группы. В разных образцах изменяется лишь относительное содержание высоко и низкоиллитовых фаз, которое варьирует от 0.45 : 0.55 до 0.30 : 0.70.

Тонкие глинистые фракции образцов второй группы также состоят из смеси двух иллит-содержащих фаз. Одна из них содержит 95% иллитовых и 5% смектитовых слоев, т.е. является полным аналогом высокоиллитовой фазы, обнаруженной в составе образцов первой группы. Детальное изучение показало, что структура другой смешанослойной фазы состоит из чередующихся K-содержащих 9.98 Å иллитовых, NH₄-содержащих 10.33 Å тобелитовых и разбухающих смектитовых слоев. Характерной особенностью этой фазы являлось то, что для всех изученных образцов содержание иллитовых межслоев этой фазы равнялось 75% и, соответственно, сумма тобелитовых и смектитовых слоев составляла 25%.

Полученные результаты, выявившие присутствие значительной концентрации тобелитовых слоев (до 20%) в изученных смешанослойных I-T-S, показывают, что тобелитовые слои являются стабильными даже на уровне аншиметаморфизма и, таким образом, документируют формирование нефти на стадии, предшествовавшей метаморфическому преобразованию сланцев в период образования Каледонской складчатости.

Характерной особенностью всех изученных I-S и I-T-S является одинаковое содержание межслоевых катионов K (0.56 ± 0.02). В пределах каждой группы, образцы имеют почти идентичный катионный состав октаэдров и тетраэдров 2 : 1 слоев. Основная разница, отличающая составы минералов первой и второй групп, состоит в том, что образцы последней содержат заметное количество межслоевых катионов NH₄, имеют более высокую степень замещения Si на Al в тетраэдрах и более низкое содержание октаэдрических катионов Mg и Fe²⁺. Полученные данные о катионном составе изученных смешанослойных минералов и, в частности, одинаковое содержание катионов K подтверждает вывод о том что уменьшение разбухающих слоев в низкоиллитовой фазе происходило, в основном, за счет фиксации NH₄ и образования тобелитовых слоев.

*Проблемы определения степени
постседиментационного изменения
кембрийских черных сланцев Балтики*

Кембрийские черные сланцы вблизи Дании, южной Швеции, Норвегии и Северной Германии находятся рядом с фронтом Каледонской тектонической складчатости. Соответствующие поро-

ды погружались до 4.5 км, подвергались нагреванию до 200–220°C, но позднее в пермский период испытали поднятие. Напротив, черные сланцы центральной Швеции и стран Прибалтики нагревались лишь до 90–100°C [Thomsen et al., 1983; Brangulis et al., 1993; Vuchardt et al., 1997].

Определение отражательной способности витринита показало, что образцы NA, ES и KI первой группы содержат незрелое органическое вещество, тогда как в образцах KV и OP этой же группы зрелость органики соответствует генерации нефти. Образцы второй группы, расположенные рядом с Каледонской складчатостью, находятся на стадии аншиметаморфизма. В то же время, органикохимические данные, полученные с помощью Rock-Eval пиролиза [Wrang, 1983] показывают, что кероген в образцах NA, OP и KV первой группы имеет $T_{\max} = 420\text{--}430^\circ\text{C}$ и очень небольшие пики S1 и S2, определяющие начало генерации нефти. Напротив, образцы AA, OL и SL второй группы имеют только следы S1 и S2 пиков, т.е. они прошли стадии как нефте-, так и газообразования. Образцы второй группы содержат более 90% слюистых межслоев, из которых 10–20% являются тобелитовыми. Значительное количество слюистых межслоев находится в полном соответствии с высокой степенью преобразования I-T-S. Однако, структурные особенности I-T-S не вполне соответствуют тем представлениям, которые имеются в литературе для смешанослойных I-S на стадии аншиметаморфизма. Во-первых, известно, что при 200–300°C происходит кристаллизация $2M_1$ иллитов, а $1M$ иллиты образуются и при более низких температурах [Eslinger, Savin, 1979]. В изученных образцах обнаружено присутствие смеси $1M + 2M_1$ иллитов, суммарное содержание которых не превышает 10%. Морфологические особенности частиц этих иллитов свидетельствуют об их обломочном происхождении. Во-вторых, переход от катагенеза к аншиметаморфической стадии обычно приводит к значительному увеличению толщины областей когерентного рассеяния, достигающих 200–300 Å [Arkai et al., 1996]. Однако, для образцов второй группы средние толщины кристаллитов значительно тоньше и равны 60–80 Å. Возможно, что специфические особенности изученных смешанослойных I-T-S связаны с процессами тобелитизации смектитов и наличием органического вещества.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КАТИОНОВ ПО ЦИС- И ТРАНС-ПОЗИЦИЯМ В ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ 2 : 1 СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ

Важнейшим аспектом общей проблемы структурной и кристаллохимической неоднородности минералов является распределение октаэдриче-

ских катионов по цис- и транс-позициям в структурах диоктаэдрических 2 : 1 слоистых силикатов и, в частности, глинистых минералов. Основным структурным элементом 2 : 1 слоистых силикатов является 2 : 1 слой, состоящий из октаэдрической сетки, к которой с двух сторон примыкают тетраэдрические сетки. В общем случае в октаэдрической сетке 2 : 1 слоя имеются три симметрически независимые позиции, различающиеся взаимным расположением гидроксильных групп и анионов кислорода. В транс-октаэдрах ОН-группы располагаются в вершинах телесной диагонали, а в цис-октаэдрах образуют поделенное ребро. В диоктаэдрических слоистых силикатах катионами заняты две из трех симметрически независимых октаэдрических позиций, а третья является вакантной. Несмотря на то, что длительное время считалось, что в диоктаэдрических слоистых силикатах катионами заняты цис-позиции, а транс-октаэдры вакантны (*tv*-структуры), за последние сорок лет получены многочисленные доказательства существования диоктаэдрических 2 : 1 слоистых силикатов в октаэдрических сетках которых вакантной является одна из двух симметрически независимых цис-позиций (*cv*-структуры) (рис. 3). Кроме того, были обнаружены примеры сосуществования *tv*- и *cv*-слоев в структурах смешанослойных минералов иллит-смектит (см. обзор [Drits, Zviagina, 2009] и ссылки, приведенные в нем).

Таким образом, идентификация цис- и транс-вакантных слоев является необходимой составляющей всестороннего изучения структур глинистых минералов. Структурные особенности, методы идентификации, а также факторы, влияющие на распространенность цис-вакантных и транс-вакантных слоистых силикатов подробно рассмотрены в работах [Drits et al., 2006; Drits, Zviagina, 2009].

Для качественного и количественного определения *tv*- и *cv*-слоев в диоктаэдрических 2 : 1 слоистых силикатах и глинистых минералах разработан целый ряд современных дифракционных и недифракционных методов. Дифракционные методы включают 1) сравнение экспериментальных порошковых рентгенограмм с рассчитанными для различных политипов слюд, состоящих из *tv*- или *cv*-слоев; 2) моделирование экспериментальных рентгенограмм от иллитов или иллитовых фундаментальных частиц, в которых чередуются *tv*- и *cv*-слои; 3) полуколичественное определение относительных содержаний *tv*- и *cv*-слоев в смешанослойных структурах на основе обобщенных правил Меринга [Drits, McCarty, 1996]. Простой и эффективный недифракционный метод идентификации *tv*- и *cv*-слоев с помощью термогравиметрического анализа основан на различии температур дегидроксиляции *tv*- и *cv*-слоев иллитов и смектитов [Drits et al., 1998; Drits, 2003].

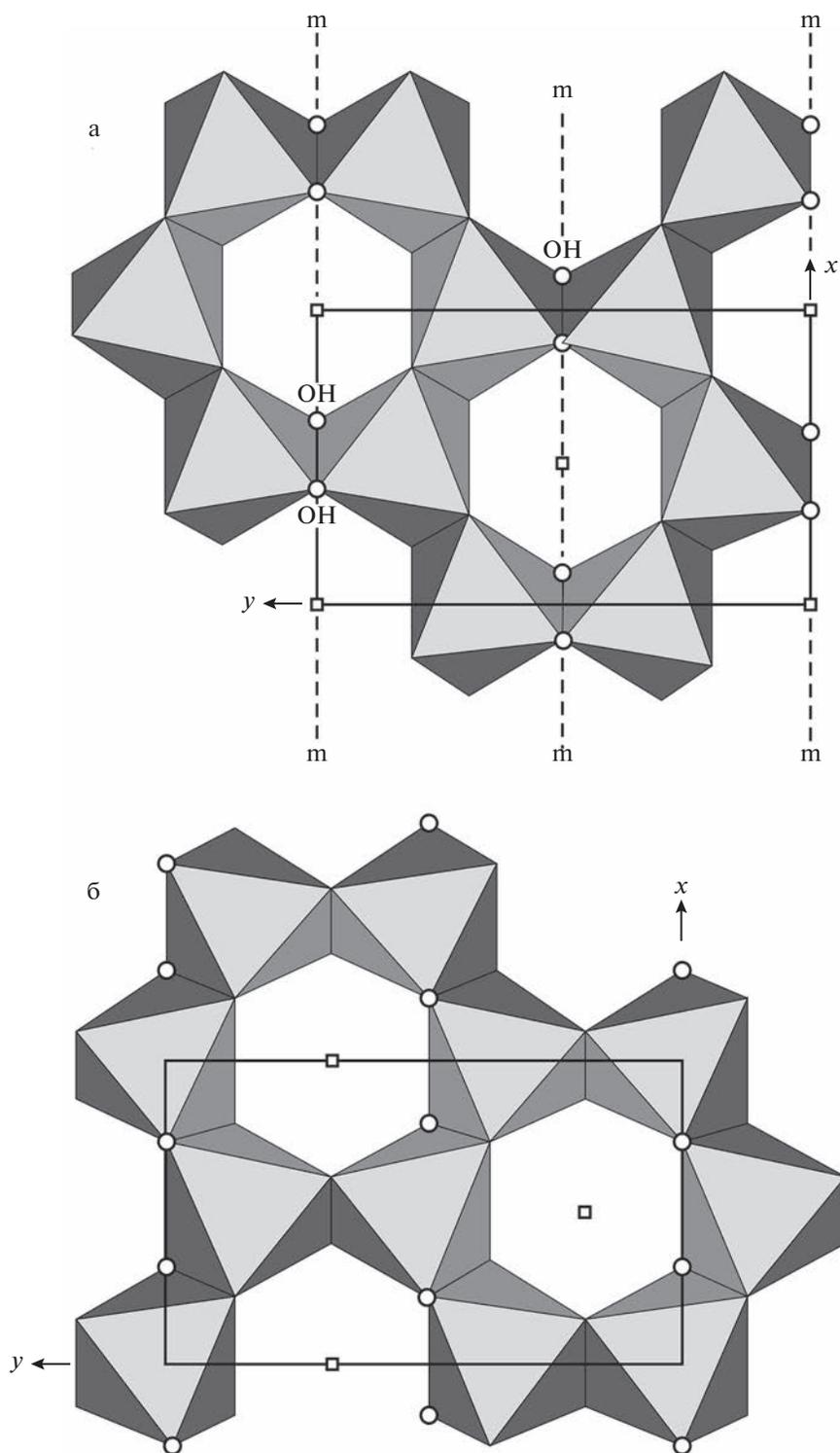


Рис. 3. Фрагменты транс- (а) и цис-вакантной (б) октаэдрических сеток 2 : 1 слоя в проекции на плоскость *ab*. Кружками и квадратами обозначены, соответственно, ОН-группы и вакантные октаэдрические позиции; *m* – плоскости симметрии (модифицировано из работы [Drits et al., 2006]).

Для того, чтобы выявить структурные и кристаллохимические факторы, способствующие формированию *cv*- или *tv*-слоев, был проведен детальный кристаллохимический анализ имеюще-

гося обширного материала по диоктаэдрическим слюдястым минералам, содержащим *cv*- и *tv*-слои [Drits et al., 1996]. Было показано, что в иллитах – тонкодисперсных слюдястых минералах с высо-

ким содержанием Al — отмечаются различные формы существования *сv*-слоев. Так, *сv*-иллиты 1М могут образовываться как мономинеральные фазы или в ассоциации с *tv* 1М и 2М₁ иллитами. С этим согласуются данные о параметрах элементарных ячеек и, в частности, угол моноклинности и величина межслоевого смещения $c \cos \beta / a$. В *tv* 1М структурах последняя величина близка к -0.4 , а в *сv*-структурах — к -0.3 , что является важнейшим критерием идентификации этих разновидностей. Кроме того, существуют иллиты с чередующимися *сv*- и *tv*-слоями, и в таких смешанослойных структурах дифракционные эффекты усредняют величину межслоевого смещения в соответствии с содержанием *сv*- и *tv*-слоев.

Было показано, что в диоктаэдрических слюдястых минералах характер распределения октаэдрических катионов по цис- и транс-позициям подчиняется композиционному контролю. Так, слюды с высоким содержанием Fe и Mg (селадониты, глаукониты, алюмоселадониты и большинство фенгитов) всегда имеют *tv*-структуру. Мусковиты также всегда являются транс-вакантными. В иллитах с содержанием катионов Al в октаэдрах, тетраэдрах и общим содержанием Al, соответственно, менее 1.55, 0.35 и 1.95 атомов на $O_{10}(OH)_2$ преобладают *tv*-слои; в случае, когда указанные параметры превышают соответствующие значения, иллиты могут формироваться с практически любыми соотношениями *сv*- и *tv*-слоев. Таким образом, формирование *tv*-иллитов, в целом, не зависит от катионного состава 2 : 1 слоев; напротив, относительное содержание *сv*- и *tv*-слоев зависит от содержания Al в октаэдрических и тетраэдрических сетках 2 : 1 слоев. Более того, существуют экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в условиях низкотемпературного диагенеза и в гидротермальных условиях *сv*-иллит 1М с высоким содержанием Al может быть более устойчивым, чем *tv*-разновидность того же состава.

Главными структурными факторами, отвечающими за устойчивость *сv*-иллита 1М являются 1) высокое содержание катионов Al в тетраэдрах и октаэдрах, 2) незначительные различия в индивидуальных расстояниях К—О в межслоевом промежутке и 3) минимизация отталкивания базальных атомов кислорода. С другой стороны, асимметричное строение октаэдрической сетки в *сv*-структуре, по-видимому, снижает устойчивость *сv*-слюдястых минералов 1М. Напротив, симметричная структура 2 : 1 слоев способствует образованию *tv*-иллита, несмотря на менее стабильную конфигурацию межслоевого промежутка.

Полученные результаты свидетельствуют, что для образования *сv*-иллитов 1М необходимы реакционные флюиды с высоким содержанием Al и низким содержанием Fe. В частности, *сv* иллиты

или ассоциации *сv* и *tv* 1М иллитов могут образовываться в результате гидротермальных изменений в районе рудных месторождений. Образование таких месторождений происходит в две стадии: 1) интенсивное выщелачивание кислотными растворами и образование минералов с высоким содержанием Al — каолинит, диккит, пиррофиллит и 2) образование рудного месторождения и иллинизация богатых Al минералов.

Таким образом, можно заключить, что мономинеральный *сv*-иллит 1М, его ассоциация с *tv*-иллитом 1М и смешанослойный иллит 1М с *tv*- и *сv*-слоями чаще всего образуются в результате гидротермальной активности различной природы. Для образования этих минералов требуется исходный материал с высоким содержанием Al и гидротермальные флюиды с низким содержанием Mg и Fe. Слюдистые минералы, содержащие *сv*-слои, встречаются, в основном, в районах рудных месторождений, бентонитах и песчаных осадочных породах.

Формирование *tv*- и *сv*-слоев в смектитах связано с катионным составом слоев и локальным порядком—беспорядком в распределении изоморфных катионов. *Tv*- и *сv*-смектиты вулканического происхождения различаются по составу октаэдрических катионов и характеру их распределения. В *сv*-смектитах с высоким содержанием катионов Mg наблюдается случайное распределение изоморфных октаэдрических катионов, тогда как в Mg-содержащих *tv*-смектитах катионы Mg распределены так, чтобы содержание конфигураций Mg-OH-Mg было минимальным.

Структурный механизм преобразования иллит-тобелит-смектитов в кембрийских сланцах

Полученные ранее данные [Lindgreen et al., 2000] позволяют заключить, что I-T-S второй группы образцов сформировались за счет преобразования низко-иллитовой фазы образцов первой группы, так что образование новых слюдястых слоев происходит только за счет фиксации катионов NH_4 в бывших смектитовых межслоях. Таким образом, структурный механизм преобразования низкоиллитовой фазы является твердофазовым процессом, при котором трансформация смектитовых слоев в тобелитовые происходит за счет увеличения замещения Si на Al в соответствующих тетраэдрических сетках и фиксации NH_4 в межслоях. Кроме того, цис-вакантные 2 : 1 слои, соседние с трансформируемыми смектитовыми межслоями, становятся транс-вакантными. Эта структурная перестройка может сопровождаться такой реорганизацией тетраэдрических сеток *сv* 2 : 1 слоев, при которой происходит не только перераспределение катионов по транс- и цис-октаэдрам, но и образование новой азимутальной

ориентации новообразованных $tv\ 2 : 1$ слоев, либо с такой же ориентировкой как соседние слои или быть развернутыми относительно последних на $\pm 120^\circ$. Такое взаимное расположение слоев обеспечивает октаэдрическую координацию межслоевых катионов, которая является более устойчивой по сравнению с призматической, возникающей при взаимных разворотах смежных слоев на углы кратные $(2n + 1)60^\circ$. Твердофазовое преобразование смешанослойных I-S в I-T-S подтверждается данными силовой атомной микроскопии. Анализ частиц образцов первой и второй групп не выявил сколько-нибудь заметной разницы в их размерах и морфологии.

Таким образом, структурным механизмом формирования NH_4 -содержащих смешанослойных минералов, как в верхнеюрских сланцах Северного моря, так и в кембрийских сланцах Балтийского бассейна, является твердофазное превращение. Однако структурные механизмы в этих двух сланцах различны в деталях. Все образцы I-T-S-V из Северного моря состоят из $tv\ 2 : 1$ слоев независимо от их способности к разбухаемости. Следовательно, превращение I-S-V в I-T-S-V в верхнеюрских сланцах происходило без изменений в распределении октаэдрических катионов и может быть описано как твердотельное преобразование смектитовых межслоевов внутри кристаллитов. Напротив, в кембрийских сланцах переход от I-S фазы к I-T-S сопровождается преобразованием $sv\ 2 : 1$ слоев в $tv\ 2 : 1$ слои в том же объеме кристаллита. Это различие, вероятно, отражает различное происхождение этих глин: I-S Северного моря образовались из выветренного иллита, тогда как кембрийская I-S фаза образовалась из смектита вулканического происхождения.

I-T-S И I-T-S-V СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ-ИНДИКАТОРЫ НЕФТЕМАТЕРИНСКИХ ПОРОД В ОСАДОЧНЫХ БАСЕЙНАХ

Результаты детального структурного изучения смешанослойных минералов из Североморских верхнеюрских и Балтийских среднекембрийских сланцев показывают, что процесс формирования нефти в нефтематеринских породах сопровождается тобелитизацией смектитов, а присутствие I-T-S или I-T-S-V в осадочных породах может рассматриваться как одно из независимых свидетельств формирования нефти даже после миграции или термального ее разложения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках государственного задания ГИН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дриц В.А., Сахаров Б.А.* Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 214 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. 177 с.
- Arkai P., Merriman R.J., Brinley R., Peacor D.R., Toth M.* Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite; comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites // *European Journal of Mineralogy*. 1996. V. 8. P. 1119–1137.
- Brangulis A.P., Kanev S.V., Margulis L.S., Pomerantseva R.A.* Geology and hydrocarbon prospects of the Paleozoic in the Baltic region / Ed. J.R. Parker // *Petroleum Geology of Northwest Europe: Proceedings of the 4th Conference*. Geological society, London, U.K., 1993. P. 651–656.
- Buchardt B., Nielsen A.T., Schovsbo N.H.* The Alum shale in Scandinavia // *Geologisk Tidsskrift*. 1997. V. 3. P. 1–30 (in Danish).
- Claret F., Sakharov B.A., Drits V.A. et al.* Clay minerals in the Meuse-Haute Marne Underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution // *Clays Clay Miner.* 2004. V. 52. P. 515–532.
- Drits V.A.* Mixed-layer minerals / Ed. S. Merlino // *Modular Aspects of Minerals* // *European Notes in Mineralogy*, Eötvös University Press, Budapest. 1997. V. 1. P. 153–190.
- Drits V.A.* Structural and chemical heterogeneity of clay minerals // *Clay Minerals*. 2003. V. 38. P. 403–432.
- Drits V.A., Tchoubar C.* X-ray diffraction by disordered lamellar structures. Heldenberg: Springer-Verlag, 1990. 371 p.
- Drits V.A., McCarty D.K.* A simple technique for a semi-quantitative determination of the trans-vacant and cis-vacant 2 : 1 layer contents in illites and illite-smectites // *Amer. Mineral.* 1996. V. 81. P. 852–863.
- Drits V.A., Lindgreen H., Salyn A.L.* Determination by X-ray diffraction of content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite. Application to North Sea illite-smectite // *Amer. Mineral.* 1997a. V. 82. P. 79–87.
- Drits V.A., Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.* Sequential structural transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales from North Sea and Denmark // *Clay Miner.* 1997b. V. 32. P. 351–371.
- Drits V.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Ylagan R., McCarty D.K.* Semiquantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2 : 1 layers in illites and illite-smectites by thermal analysis and X-ray diffraction // *Amer. Mineral.* 1998. V. 83. P. 1188–1198.
- Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A. et al.* Tobelitization of smectite during oil generation in oilsource shales. Application to North Sea illite-tobelite-smectite-vermiculite // *Clays Clay Miner.* 2002a. V. 50. P. 82–98.
- Drits V.A., Sakharov B.A., Dainyak L.G. et al.* Structural and chemical heterogeneity of illite-smectites from Upper

- Jurassic mudstones of East Greenland related to volcanic and weathered parent rocks // *Amer. Mineral.* 20026. V. 87. P. 1590–1607.
- Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A. et al.* The detailed structure and origin of clay minerals at the Cretaceous/Tertiary boundary, Stevns Klint (Denmark) // *Clay Miner.* 2004. 39. P. 367–390.
- Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Lindgreen H.* Determination of the content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite using a modified X-ray diffraction technique: Application to oil source rocks of western Greenland // *Amer. Miner.* 2005. V. 90. P. 71–84.
- Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A. et al.* Formation and transformation of mixed-layer minerals by Tertiary intrusives in Cretaceous mudstones, West Greenland // *Clays Clay Miner.* 2007. V. 55. P. 261–284.
- Drits V.A., Zviagina B.B.* Trans-vacant and cis-vacant 2 : 1 layer silicates: structural features, identification, and occurrence // *Clays Clay Miner.* 2009. V. 57. P. 405–415.
- Eugster H.P., Munoz J.* Ammonium micas: Possible sources of atmospheric ammonia and nitrogen // *Science.* 1966. V. 151. P. 683–686.
- Eslinger E., Savin S.* Oxygen isotope geothermometry of the burial metamorphic rocks of the Precambrian Belt Supergroup, Glacier National Park, Montana // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1973. V. 84. P. 2549–2560.
- Ferrage E., Lanson B., Sakharov B.A. et al.* Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: influence of layer charge and charge location // *Amer. Mineral.* 2007. V. 92. P. 1731–1743.
- Jensenius J.* Regional studies of fluid inclusions in Paleozoic sediments from southern Scandinavia // *Bull. Geol. Soc. Denmark.* 1987. V. 36. P. 221–235.
- Lanson B., Sakharov B.A., Claret F., Drits V.A.* Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: a reappraisal of X-ray diffraction results using the multi-specimen method // *Am. J. Sci.* 2009. V. 309. P. 476–516.
- Lindgreen H.* Ammonium fixation during illite-smectite diagenesis in Upper Jurassic shale, North Sea // *Clay Miner.* 1994. V. 29. P. 527–537.
- Lindgreen H., Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Wrang P., Dainyak L.* Illite-smectite structural changes during metamorphism in black Cambrian Alum shales from the Baltic area // *Amer. Miner.* 2000. V. 85. P. 1223–1238.
- Lindgreen H., Drits V.A., Sakharov B.A. et al.* The structure and diagenetic transformation of illite-smectite and chlorite-smectite from North Sea Cretaceous Tertiary chalk // *Clay Miner.* 2002. V. 37. P. 429–450.
- Lindgreen H., Drits V.A., Jakobsen F.C., Sakharov B.A.* Clay mineralogy of the Central North Sea Upper Cretaceous Tertiary chalk and formation of clay rich layers // *Clays Clay Miner.* 2008. V. 56. P. 693–710.
- McCarty D.K., Reynolds R.C.* Rotationally disordered illite/smectite in paleozoic K-bentonites // *Clays Clay Miner.* 1995. V. 43. P. 271–284.
- McCarty D.K., Drits V.A., Sakharov B.A. et al.* Heterogeneous mixed-layer clays from the Cretaceous Greensand, Isle of Wight, Southern England // *Clays Clay Miner.* 2004. V. 52. № 5. P. 552–575.
- McCarty D.K., Sakharov B.A., Drits V.A.* Early clay diagenesis in Gulf Coast sediments: new insights from XRD profile modeling // *Clays Clay Miner.* 2008. V. 56. P. 359–379.
- McCarty D.K., Sakharov B.A., Drits V.A.* New insights into smectite illitization: a zoned K-bentonite revisited // *Amer. Mineral.* 2009. V. 94. P. 1653–1671.
- Moore D.M., Reynolds R.C., Jr.* X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford: Oxford University Press, 1989. 332 p.
- Moore D.M., Reynolds R.C., Jr.* X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford: Oxford University Press, 1997. 382 p.
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A.* Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-Ray diffraction profile filling // *Clays Clay Miner.* 1999a. V. 47. P. 555–566.
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A.* Mixed-layer kaolinite-illite-vermiculite in North Sea shales // *Clay Miner.* 1999b. V. 34. P. 333–344.
- Sakharov B.A., Plancon A., Lanson B., Drits V.A.* Influence of the outer surface layers of crystals on the X-ray diffraction intensity of basal reflections // *Clays Clay Miner.* 2004. V. 52. P. 680–692.
- Sakharov B.A., Lanson B.* X-Ray identification of mixed-layer structures. Modeling of diffraction effects. Chapter 2.3. Handbook of Clay Science. Part B. Techniques and Applications / Eds F. Bergaya, G. Lagaly. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, N.Y., Oxford: Elsevier, 2013. P. 51–135.
- Shutov V.D., Drits V.A., Sakharov B.A.* On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica // *Proceed. Internat. Clay Conf., Tokyo / Ed. L. Heller. Jerusalem, 1969a.* V. 1. P. 523–532.
- Shutov V.D., Drits V.A., Sakharov B.A.* On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica / Discussion // *Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo / Ed. L. Heller. Jerusalem, 1969b.* V. 2. P. 126–129.
- Thomsen E., Lindgreen H., Wrang P.* Investigation on the source rock potential of Denmark // *Geol. Mijnbouw.* 1983. V. 62. P. 221–239.
- Vejbæk O.V., Stouge S., Poulsen K.D.* Palaeozoic tectonics and sedimentary evolution and hydrocarbon prospectivity in the Bornholm area // *Geol. Surv. Denmark. Serie A.* 1994. V. 34. 23 p.
- Wrang P.* Source rock scanning of Lower Paleozoic deposits from Denmark and Sweden // *Geol. Surv. Denmark, Report.* 1983. 69 p.

Structural and Crystal-Chemical Features of Mixed-Layer Illite-Containing Minerals from Diagenetically Altered Upper Jurassic Oil Source Rocks

V. A. Drits^{1, *}, B. A. Sakharov^{1, **}, B. B. Zviagina^{1, ***}

¹Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia

*e-mail: victor.drits@mail.ru

**e-mail: sakharovba@gmail.com

***e-mail: zbella2001@yahoo.com

Illite-smectite (I-S) minerals from the Upper Jurassic oil-bearing rock shales of Denmark and the North Sea were studied by a complex of diffraction and spectroscopic methods. Detailed structures were identified to reveal the mechanism of diagenetic transformation of these shales. Usually, in oil-bearing rocks of sedimentary basins, oil generation occurs simultaneously with the I-S diagenetic transformation. The results obtained demonstrate the relationship between these two reactions: NH₃ molecules released from kerogen during maximum oil formation are fixed as NH₄ ammonium cations in smectite or vermiculite interlayers, forming mica or tobelite structural fragments. As a result of this solid-phase transformation, mixed-layer structures are formed, consisting of layers of illite, tobelite, smectite and vermiculite (I-T-S-V).

Keywords: oil source rocks, diagenesis of mixed-layer minerals, illite-tobelite-smectite-vermiculite, crystal-chemical features of mixed-layer minerals, solid-phase transformations.