

УДК 551.46

## АУТИГЕННЫЙ БИОТИТ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНО ИЗМЕНЕННЫХ ТЕРРИГЕННЫХ ОСАДКОВ ЦЕНТРАЛЬНОГО ХОЛМА (ТРОГ ЭСКАНАБА, ХРЕБЕТ ГОРДА, ТИХИЙ ОКЕАН, СКВАЖИНА ODP 1038B)

© 2024 г. Б. А. Сахаров<sup>a, \*</sup>, В. Б. Курносов<sup>a, \*\*</sup>, Т. С. Зайцева<sup>b, \*\*\*</sup>,  
А. Т. Савичев<sup>a, \*\*\*\*</sup>, И. А. Морозов<sup>c, \*\*\*\*\*</sup>, Д. М. Коршунов<sup>a, \*\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

<sup>b</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>c</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

\* e-mail: sakharovba@gmail.com

\*\* e-mail: vic-kurnosov@rambler.ru

\*\*\* e-mail: z-t-s@mail.ru

\*\*\*\* e-mail: savichev.1947@mail.ru

\*\*\*\*\* e-mail: ivan.morozov@yandex.ru

\*\*\*\*\* e-mail: dmit0korsh@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 28.12.2023 г.

Впервые в плейстоценовых терригенных осадках из Центрального Холма, расположенного в трог Эсканаба в южной части хребта Горда (северо-восточный сектор Тихого океана), обнаружен аутигенный дисперсный биотит, который составляет почти все содержание тонких фракций <1 мк большинства образцов из скважины ODP 1038B. Аутигенная природа биотита связывается с метасоматическим воздействием гидротермального раствора на терригенные глинистые минералы осадков после внедрения в них базальтовой магмы в форме лакколита с температурой ~1200°C. Минеральный состав тонких фракций осадков был изучен с помощью комплекса аналитических методов, включая моделирование рентгеновских дифракционных картин. Установлено, что дисперсный слюдистый минерал (биотит) является триоктаэдрическим, высокожелезистым, не разбухает при насыщении этиленгликолем, но сжимается после прогрева при 550°C. Показано, что в его структуре нет инородных слоев, высота и состав которых отличаются от слюдистых слоев. Уменьшение высоты слюдистых слоев при нагревании биотита до 550°C связано с уменьшением высоты октаэдров 2:1 слоев за счет разницы в длинах связей Fe<sup>2+</sup>-O и Fe<sup>3+</sup>-O в результате окисления катионов Fe<sup>2+</sup>. Установлена предельная величина коэффициента вариации CV, характеризующего отсутствие смешанослойности в однородной периодической структуре, которая не должна превышать значение 0.10.

**Ключевые слова:** гидротермальная система, Центральный Холм, хребет Горда, биотит, коэффициент вариации регулярной структуры, моделирование дифракционных картин, структурное моделирование

**DOI:** 10.31857/S0024497X24030023, **EDN:** xwcmu

Биотит является важным породообразующим железисто-магнезиальным слюдистым минералом, относящимся к нестойким кластогенным компонентам пород, которые в значительной степени определяют состав глинистых минералов в процессах постседиментационных преобразований [Дриц, Коссовская, 1991]. Биотит

широко распространен практически во всех кислых магматических (граниты, гранодиориты) и метаморфических (гнейсы, сланцы) породах. Температура кристаллизации минерала колеблется в пределах 600–700°C. В неизменных осадочных терригенных породах биотит обычно имеет обломочное происхождение.

Структура биотита сложена 2:1 слоями, между которыми располагаются межслоевые катионы калия. Слой 2:1 состоит из одной октаэдрической сетки и двух тетраэдрических сеток, каждая из которых примыкает сверху и снизу к октаэдрической сетке. В октаэдрической сетке три симметрически независимых октаэдра (транс- и два цис-октаэдра) отличаются друг от друга расположением ОН групп и атомов кислорода, координирующих октаэдрические катионы. В транс-октаэдрах ОН группы расположены на телесной диагонали, а каждая пара цис-октаэдров связана одним общим ребром из ОН групп. В триоктаэдрических 2:1 слюдах все три симметрически независимых октаэдра заняты катионами. Анионный каркас 2:1 слоя имеет состав  $O_{10}(OH)_2$  в расчете на половину содержания элементарной ячейки и определяет число преимущественно двухвалентных октаэдрических катионов, равное или очень близкое к трем.

Биотиты неустойчивы в процессах диагенеза, выветривания и постседиментационных преобразований и легко преобразуются в смешанослойные и другие глинистые минералы [Aldahan, Morad, 1986a, b; Veblen, Ferry, 1983]. Широко распространены замещения биотита одновременно хлоритом и иллитом [Дриц, Коссовская, 1991]. Также часто происходит хлоритизация и вермикулитизация биотитов, при которых отдельные слюдястые слои или целые фрагменты структуры преобразуются в хлоритовые или вермикулитовые. Наиболее детально описано преобразование биотита в вермикулит при выветривании через серию смешанослойных структур биотит–вермикулит (гидробиотитов) [Дьяконов, 1981]. Главные результаты этого исследования сводятся к следующим выводам: содержание вермикулитовых слоев,  $W_B$ , в смешанослойных кристаллах биотит–вермикулит может меняться только в пределах от 0 до 50%; при концентрации  $W_B > 0.5$ , по-видимому, происходит скачкообразный переход биотита в вермикулит; как правило, встречаются гидробиотиты только двух типов с  $0 < W_B < 0.15$  и  $0.30 < W_B < 0.50$ , при этом в обоих типах структур вермикулитовые слои вместе не встречаются; в структурах с  $0 < W_B < 0.15$  вермикулитовые слои разделены большими блоками из нескольких биотитовых слоев, а в структурах с  $0.30 < W_B < 0.50$  в основном преобладают фрагменты двух видов – ВБВ и ВБВВ, где Б и В – биотитовые и вермикулитовые слои соответственно. Еще один процесс преобразования биотита связан с формированием каолинита, параллельно с которым происходит выделение окислов железа. Эти минералы образуют эпитаксиальные сращения с биотитовой матрицей без каких-либо смешанослойных фаз [Banfield, Eggleton, 1988].

Статья посвящена детальному изучению комплексов аналитических методов структурных и кристаллохимических характеристик новообразованного тонкодисперсного биотита в образцах из глубоководной скважины 1038В и обсуждению условий его образования в процессе взаимодействия высокотемпературного гидротермального флюида с терригенными осадками из Центрального Холма (северо-восточный сектор Тихого океана).

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В северо-восточную часть Тихого океана осадочный материал поступает с Северо-Американского континента благодаря большой площади водосбора реки Колумбия и рекам Северной Калифорнии и Орегона. В трогге Эсканаба накопились плейстоценовые терригенные осадки мощностью в несколько сотен метров. Позднее в него внедрилась базальтовая магма в форме лакколита мощностью 75–100 м с температурой  $\sim 1200^\circ\text{C}$ . В результате был поднят блок осадков мощностью  $\sim 300$  м, верхняя часть которого диаметром 1 км поднялась над дном на 60 м, получив название Центральный Холм [Fouquet et al., 1998]. По периметру блока осадков образовалась разломная зона, хорошо проницаемая для миграции растворов и образования в ней каналов разгрузки восходящих гидротермальных растворов [Zierenberg et al., 1993]. Возле одного из таких каналов пробурена глубоководная скважина 1038В глубиной 120.50 м [Fouquet et al., 1998], образцы которой изучались в данной работе. Внедрение лакколита сопровождалось сильным разогревом гидротермального флюида. В результате на высокотемпературной стадии взаимодействия гидротермального флюида с осадками происходило преобразование исходных терригенных глинистых минералов. В настоящей работе представлены материалы, касающиеся только детального исследования аутигенного биотита.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Рентгеновская дифракция.** Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре D8 Advance Bruker на  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении по схеме Брэгга-Брентано при напряжении и токе на рентгеновской трубке 40 кВ и 40 мА. Радиус гониометра равнялся 250 мм; выходные горизонтальные и антирассеивающая щели для падающего пучка имели фиксированную расходимость  $0.5^\circ$ ; для дифрагированного пучка приемная щель детектора составляла  $0.04^\circ$ ; вертикальную расходимость обоих пучков ограничивали две щели Соллера по  $2.5^\circ$ . Дифракционные картины от ориентированных

препаратов фракции <1 мк, полученные экспресс-съёмкой, были зарегистрированы в диапазоне от 2.00° до 34.00° 2 $\theta$  с шагом 0.05° 2 $\theta$  и экспозицией 2 с в точке. Для детальных исследований использовали съёмку от 4.00° до 78.00° 2 $\theta$  с шагом 0.05° 2 $\theta$  и экспозицией 25 с. Дифрактограммы от неориентированных препаратов фракции <1 мк были получены в диапазоне от 3.00° до 65.00° 2 $\theta$  с шагом 0.05° 2 $\theta$  и экспозицией 130 с в точке. Препараты ориентированных образцов готовились осаждением суспензии на предметные стекла размером 3.8 · 2.4 см. Для неориентированных препаратов использовался плоский прямоугольный держатель образца с размерами 3.0 × 2.5 × 0.5 см, а боковая набивка препарата значительно уменьшала ориентацию частиц. Моделирование дифракционных картин, содержащих базальные рефлексы (для моделей регулярных и смешанослойных структур, соответствующих ориентированным препаратам), или все типы *hkl* рефлексов (для моделей структур, соответствующих неориентированному порошковому препарату) осуществлялось по программам, основанным на алгоритмах, описанных в монографиях [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990] и в главе монографии [Sakharov, Lanson, 2013].

Сканирующая электронная микроскопия и микронзондовый анализ. Исследование морфологии частиц (обр. 3081) проводилось на полированном шлифе, в куске из отдельных участков вмещающей породы, а также в ориентированных препаратах, приготовленных из фракции образца <1 мк, с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan MV-2300. Полуколичественный анализ катионного состава частиц осуществлялся с помощью энергодисперсионной приставки INCA-200 (Oxford Instrument). Микроанализы охватывали площадь частиц размером ~ 1 мк<sup>2</sup>. Погрешность измерений соответствовала четвертой категории точности по требованиям Научного Совета по Аналитическим методам (ГИН РАН).

Термический анализ. Термогравиметрический анализ образца 3081 проводился на приборе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII). Образец помещался в корундовый тигль и нагревался с постоянной скоростью 10°С/мин. Продувка печного пространства для отвода выделяющихся в процессе нагревания газов проводили воздухом, осушенным путем пропускания через колонку с силикагелем при объемной скорости циркуляции воздуха 100 мл/мин. Навеска образца составляла ~5 мг. В ходе анализа производилось одновременное определение потери массы образца и выявление тепловых эффектов, сопровождающих термические реакции.

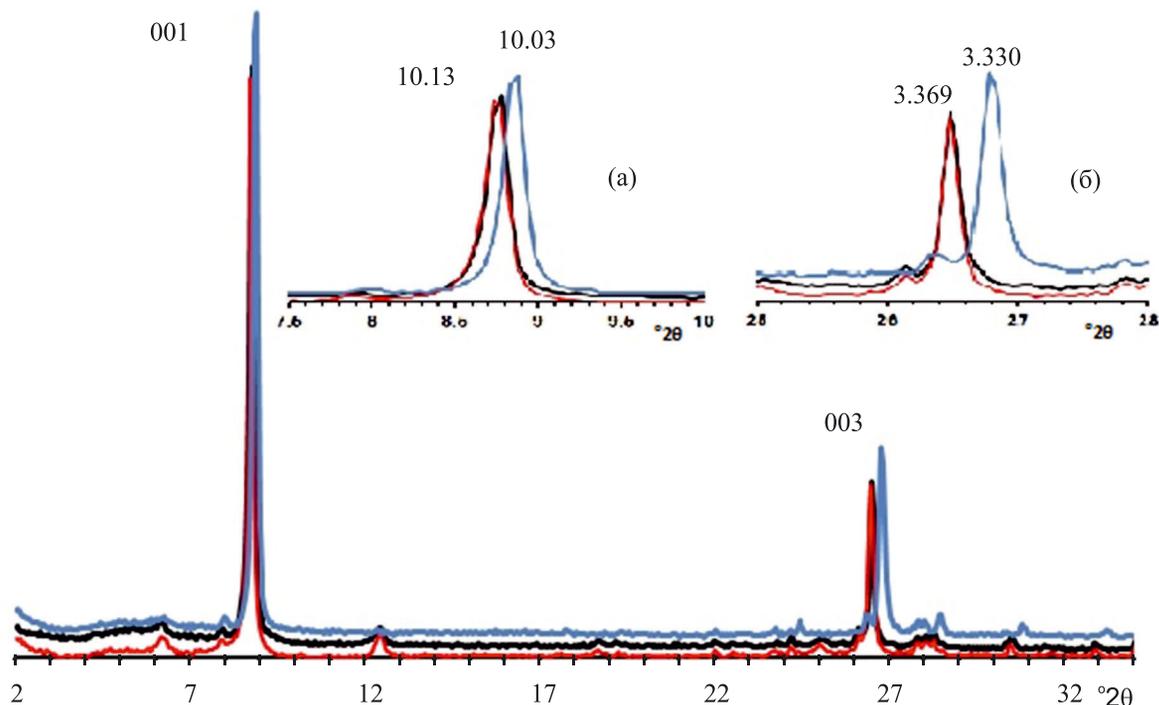
Мёссбауэровская спектроскопия. С помощью мёссбауэровской спектроскопии оценивалось химическое и структурное состояние железа в структуре биотита (обр. 3081). Мёссбауэровские спектры были получены в ИГГД РАН (ЦКП “АИРИЗ”) при комнатной температуре на мёссбауэровском спектрометре СМ-1201. Аппаратурная ширина линии в спектре эталонного  $\alpha$ -Fe составляла  $0.23 \pm 0.01$  мм/с. Угол между нормалью к образующей конуса и направлением к источнику гамма-излучения составлял в мёссбауэровском спектрометре 54.7° и позволял исключить асимметрию дублетов квадрупольного расщепления, связанную с ориентацией образца [Ericsson, Wäppling, 1976]. Плотность поглотителя по природному железу не превышала 5 мг/см<sup>2</sup>. Качество разложения спектра оценивалось при помощи критерия Пирсона ( $\chi^2$ ).

Инфракрасная спектроскопия. Инфракрасные спектры поглощения были получены на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 80v фирмы Bruker, оснащенный детектором DTGS и КВг-светоделителем (ГИН РАН). Для каждого образца проводилось 256 сканирований в средней области (4250–800 см<sup>-1</sup>) в условиях вакуумной откачки с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Предварительно истертый и спрессованный при давлении 10 тонн в таблетку с КВг образец прогревался в стеклянной бюксе с CaCl<sub>2</sub> в течение 8 часов при температуре 195°С. Согласно [Vedder, Wilkins, 1969] для улучшения качества получаемого спектра такую процедуру проводили дважды. Образец после первого прогрева ещё раз был спрессован и снова прогрет в течение 8 часов. Обработка результатов была проведена при помощи программы OPUS7.0. Коррекция базовой линии производилась в интерактивном режиме методом рассеивания Rubberband (количество итераций – 5 и 10 соответственно).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Качественный анализ рентгеновских дифракционных картин*

На первом этапе исследований, чтобы выявить состав основных глинистых минералов, присутствующих в изучаемых осадках, проводился экспрессный метод рентгеновской съёмки ориентированных препаратов фракции <1 мк в относительно небольшом интервале дифракционных углов, 2–34° 2 $\theta$ , с шагом сканирования 0.05° 2 $\theta$ . На всех дифрактограммах природных, насыщенных этиленгликолем и прокаленных при 550°С образцов наблюдались интенсивные базальные отражения 001 и 003 типичные для слюдистого минерала и значительно более слабые отражения хлорита



**Рис. 1.** Экспериментальные дифракционные картины, полученные от ориентированных препаратов, приготовленных из фракции <1 мк образца 3081 в воздушно-сухом (красная линия), насыщенном этиленгликолем (черная линия) и прокаленном при 550°C (синяя линия) состояниях. На врезках в увеличенном масштабе показаны фрагменты дифрактограмм с отражениями 001 (а) и 003 (б).

и/или смектита. Значения межплоскостных расстояний базальных отражений слюдястого минерала для природных и насыщенных этиленгликолем образцов оставались неизменными, что свидетельствовало об отсутствии разбухающих межслоевых промежутков смектитового типа в их структуре. Более того для разных образцов в обоих состояниях значения  $d$  базальных отражений 001 и 003 составляли почти целочисленную серию от межплоскостного расстояния  $\sim 10.10\text{--}10.13$  Å. Однако после прокаливания образцов при 550°C позиции базальных отражений 001 и 003 заметно сместились в сторону больших углов дифракции и соответствовали значению межплоскостного расстояния слюды  $\sim 9.99\text{--}10.00$  Å. Практически нулевая интенсивность у отражения 002 свидетельствовала о присутствии значительного количества железа в составе октаэдрических катионов слюдястого минерала. Анализ отражений 060 на дифрактограммах неориентированных препаратов исследованных образцов (1.543 Å) показал, что слюдястый минерал является триоктаэдрическим. Все эти предварительные данные свидетельствуют о том, что основной состав осадков скважины 1038В сложен преимущественно тонкодисперсным слюдястым минералом, по-видимому, биотит-флогопитового типа с небольшими

примесями смектитового и хлоритового минералов. Однако структура слюдястого минерала оставалась не вполне ясной. То обстоятельство, что после прокаливания высота слюдястых слоев заметно уменьшается, говорит о том, что в его структуре, возможно, присутствуют молекулы воды в смектитовых, либо вермикулитовых межслоях. То есть возможно минерал является смешанослойным образованием биотит–сапонит или биотит–вермикулит (гидробиотит), либо какие-то иные структурные особенности данной структурной разновидности ответственны за такое поведение образца при его различных обработках. Очевидно, что только детальные исследования структуры и состава этих дисперсных слюдястых минералов могут позволить понять их природу и особенности строения. По результатам качественного анализа экспрессных дифракционных картин тонких фракций среди образцов скважины 1038В образец 3081<sup>1</sup> содержит наименьшее количество примесей смектита и хлорита

<sup>1</sup> В исследовании использованы образцы пород, отобранные в кернохранилище, Программы океанского бурения (ODP), г. Колледж Стейшн, Техас, США. Лабораторный номер образца 3081 соответствует: скважине–кern–секции 1038В-6R-1, интервалу 62–65 см, глубине 44.22 м ниже поверхности дна [Fouquet et al., 1998].

по отношению к содержанию триоктаэдрического слюдяного минерала. На рис. 1 приведены экспресс-дифрактограммы этого образца, из анализа которых следуют все описанные выше особенности поведения слюдяной фазы при разных обработках. Поэтому данный образец был выбран для детального изучения различными методами.

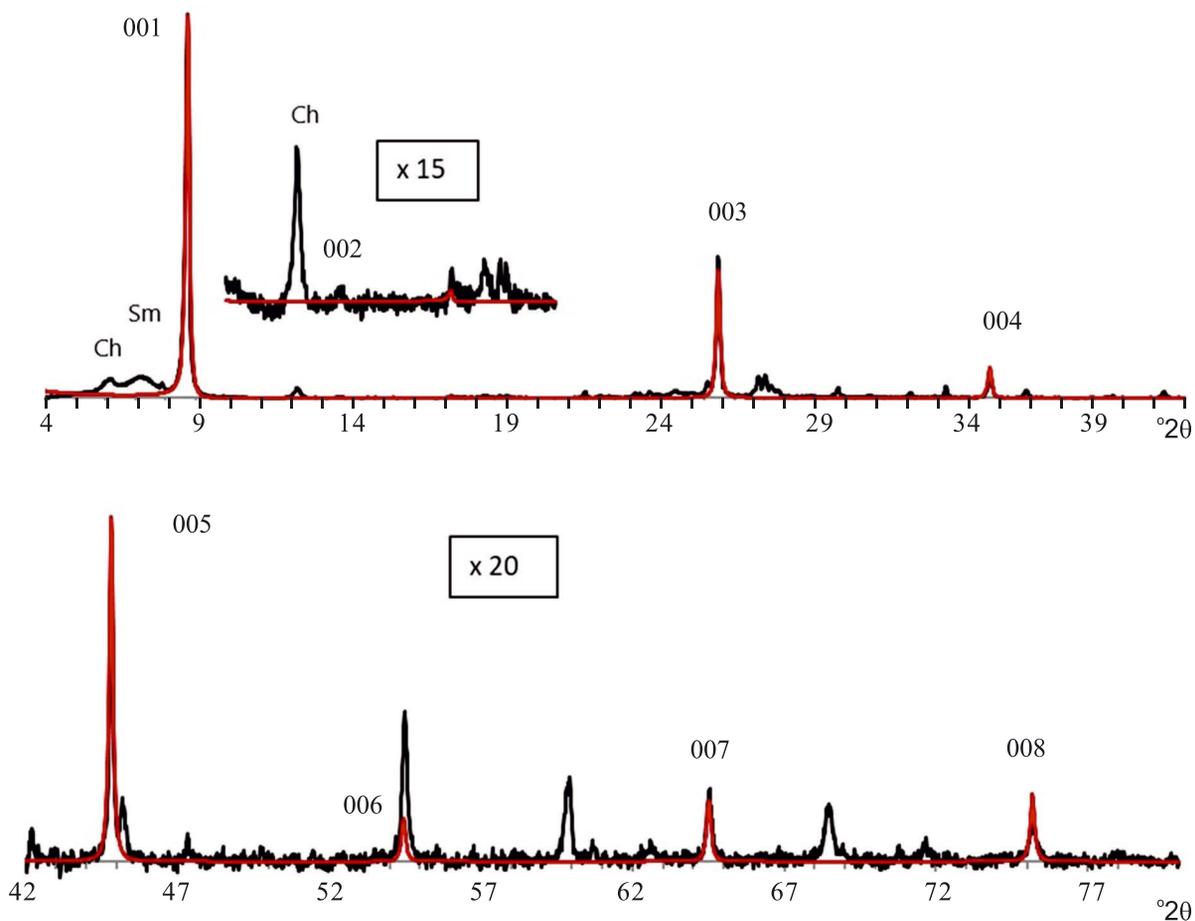
*Определение предельной величины коэффициента вариации CV для регулярных несмешанослойных структур*

Вопрос, который следовало выяснить вначале, заключался в установлении наличия или отсутствия эффектов смешанослойности у исследуемых слюдястых минералов. Смешанослойность структуры минерала может быть выявлена по нецелочисленной серии значений  $d$  базальных отражений и по отсутствию равенства их полуширин с учетом эффекта угловой дисперсии. Экспресс-дифрактограмма образца 3081, содержащая фактически только два базальных

отражения 001 и 003 (см. рис. 1), не может дать ответ на этот вопрос. Поэтому была получена дифракционная картина от ориентированного препарата в естественном состоянии в широком диапазоне углов от  $4.00^\circ$  до  $78.00^\circ 2\theta$ , позволявшая зарегистрировать базальные отражения вплоть до рефлекса 008 (рис. 2).

Чтобы прецизионно измерить позиции базальных отражений и их полуширину, из дифракционной картины, полученной на характеристическом  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении, была исключена  $\text{K}\alpha_2$ -составляющая с помощью метода Решингера в стандартной программе дифрактометра X'Pert HighScore. В табл. 1 приведены значения  $d(00l)$  и вычисленные для каждого из них значения  $d(001) = l \cdot d(00l)$ .

Показателем целочисленности значений  $d$  базальных отражений может служить коэффициент вариации CV [Bailey, 1982], величина которого характеризует отклонения вычисленных значений  $d(001) = l \cdot d(00l)$ , от его средней



**Рис. 2.** Экспериментальная (черная линия) и рассчитанная (красная линия) дифрактограммы для ориентированного препарата образца 3081, фракция <1 мк; Ch – хлорит, Sm – смектит. На врезке показаны фрагменты дифрактограмм в увеличенном масштабе для рефлекса 002.

**Таблица 1.** Значения межплоскостных расстояний  $d(00l)$ ,  $d(001)$ ,  $d(001)_{\text{cp}}$  и полуширин  $\Delta(00l)$  (с учетом эффекта угловой дисперсии) базальных рефлексов для образца 3081, монокристалла биотита, дисперсного мусковита и модельной смешанослойной структуры биотит–вермикулит

Образец		001	001	002	003	004	005	006	007	008	$d(001)_{\text{cp}}$ Å	CV
3081	$d(00l)$ Å	10.112	5.050	3.367	2.525	2.020	1.684	1.443	1.263			
	$d(001)$ Å	10.112	10.100	10.100	10.102	10.101	10.101	10.102	10.100	10.102	10.102	0.04
	$\Delta(00l)$ град. $2\theta$	0.14	–	0.12	0.14	0.14	–	0.14	0.15			
Биотит А4 [Brigatti et al., 2000]	$d(00l)$ Å	10.0907	5.0454	3.3636	2.5227	2.0181	1.6818	1.4415	1.2613		10.0907	0.002
	$d(001)$ Å	10.0907	10.0908	10.0908	10.0908	10.0905	10.0908	10.0905	10.0904	10.0904		
Мусковит [Dabat et al., 2019]	$d(00l)$ Å	9.9954	4.9945	3.3283	2.5008	1.9967	1.6631	1.4260	1.2479		9.9954	0.08
	$d(001)$ Å	9.9954	9.9891	9.9849	10.0032	9.9834	9.9787	9.9817	9.9829			
Биотит-вермикулит 0.98:0.02, $R = 0$	$d(00l)$ Å	10.150	5.058	3.370	2.525	2.020	1.684	1.443	1.263			
	$d(001)$ Å	10.150	10.116	10.111	10.102	10.100	10.105	10.098	10.104	10.111	10.111	0.17
	$\Delta(00l)$ град. $2\theta$	0.15	–	0.09	0.17	0.08	0.14	0.13	0.08			

величины  $d(001)_{\text{cp}}$ . Коэффициент вариации CV был предложен С. Бейли [Bailey, 1982] для упорядоченных смешанослойных структур типа ректорита (слюда–сметит) или корренсита (хлорит–сметит), в структуре которых при одинаковом содержании разнотипных слоев А и В (0.5: 0.5) их упорядоченное чередование осуществляется по закону АВАВАВ... Величина CV вычисляется по формуле

$$CV = 100 \sigma / d(001)_{\text{cp}} \text{ [Bailey, 1982]},$$

где  $\sigma$  – стандартное отклонение, рассчитанное по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n [d(001)_i - d(001)_{\text{cp}}]^2}.$$

Согласно [Bailey, 1982] коэффициент вариации для упорядоченных смешанослойных структур должен быть меньше 0.75, чтобы считать адекватной регулярность в чередовании разнотипных слоев А и В.

В принципе коэффициент вариации CV можно использовать и для таких образований, каким является слюдястый минерал в образце 3081, в структуре которых возможно содержится очень небольшая концентрация слоев, высота, состав и строение которых отличаются от слоев основной структуры. Однако для рассматриваемых

образований предельная величина коэффициента вариации CV может оказаться другой по сравнению с коэффициентом вариации для упорядоченных смешанослойных структур. Чтобы установить предельную величину коэффициента вариации CV для однородных и периодических структур, образованных слюдястыми слоями одного типа, необходимо выбрать образец с заведомо несмешанослойной структурой. Например, монокристалл слюды, для которого проводилось уточнение координат атомов. В табл. 1 представлены соответствующие данные для такого образца биотита, А4, полученные в работе [Brigatti et al., 2000]. Расчеты показали, что для образца А4  $CV = 0.002$  сильно отличается от 0.75 для регулярных смешанослойных структур. Столь высокая разница в значениях CV возможно связана с разными экспериментальными условиями порошкового и монокристалльного методов. Поэтому еще один расчет был выполнен для порошкового образца дисперсного мусковита (см. табл. 1) из коллекции Университета г. Пуатье (Франция), полученного ультразвуковой обработкой крупных природных кристаллов с последующим выделением фракции <1 мк методом центрифугирования [Dabat et al., 2019]. Предполагалось, что кристаллиты такого препарата сложены идентичными К-содержащими слюдястыми слоями и поэтому не являются

смешанослойными. Дифрактограмма этого образца была снята в тех же условиях, что и образец 3081. Полученное значение  $CV \sim 0.08$  (см. табл. 1) у дисперсного мусковита оказалось почти в 40 раз выше, чем для монокристалла биотита, однако на порядок ниже, чем для упорядоченных смешанослойных структур. Для изучаемого образца биотита 3081 значение  $CV \sim 0.04$  (см. табл. 1) получилось того же порядка величины, что и для дисперсного мусковита.

Помимо целочисленной серии значений межплоскостных расстояний,  $d$ , базальные отражения для регулярной несмешанослойной структуры должны иметь на дифракционной картине одинаковую или очень близкую ширину пиков,  $\Delta(00l)$ , с учетом эффекта угловой дисперсии,  $\Delta(00l) = \beta(00l)\cos\theta$ , где  $\beta(00l)$  – ширина пика  $00l$  на половине высоты его максимума, а  $\theta$  – угол, соответствующий положению отражения  $00l$ . Поэтому для образца 3081 профили рефлексов  $00l$  были аппроксимированы функцией Split-Pearson-VII в программе Fityk [Wojdyr, 2010] с последующим определением их полуширины  $\beta(00l)$ . Полученные значения  $\Delta(00l)$  даны в табл. 1. Следует, однако, отметить, что из-за слабой интенсивности отражения  $002$  и наложения отражения  $006$  на рефлексы  $hkl$  (см. рис. 2) полуширины этих двух базальных отражений не удалось правильно измерить. Из табл. 1 видно, что полуширины базальных рефлексов  $\Delta(00l)$  практически одинаковы, что также подтверждает высокую однородность слюдистых слоев в структуре биотита из образца 3081.

Чтобы понять, насколько изменится величина коэффициента вариации  $CV$  и значения полуширин слюдистых рефлексов в случае смешанослойной структуры, методом моделирования [Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov et al., 1999] была рассчитана дифракционная картина для модели биотит–вермикулит, в которой неупорядоченно чередуются 98% биотитовых и 2% вермикулитовых слоев. В табл. 1 приведены соответствующие результаты моделирования. Видно, что значение  $CV = 0.17$  резко возросло по сравнению с величиной коэффициента вариации  $CV = 0.04$  для образца биотита 3081, а полуширины базальных отражений стали существенно различаться.

Из проведенных экспериментов следует несколько важных выводов:

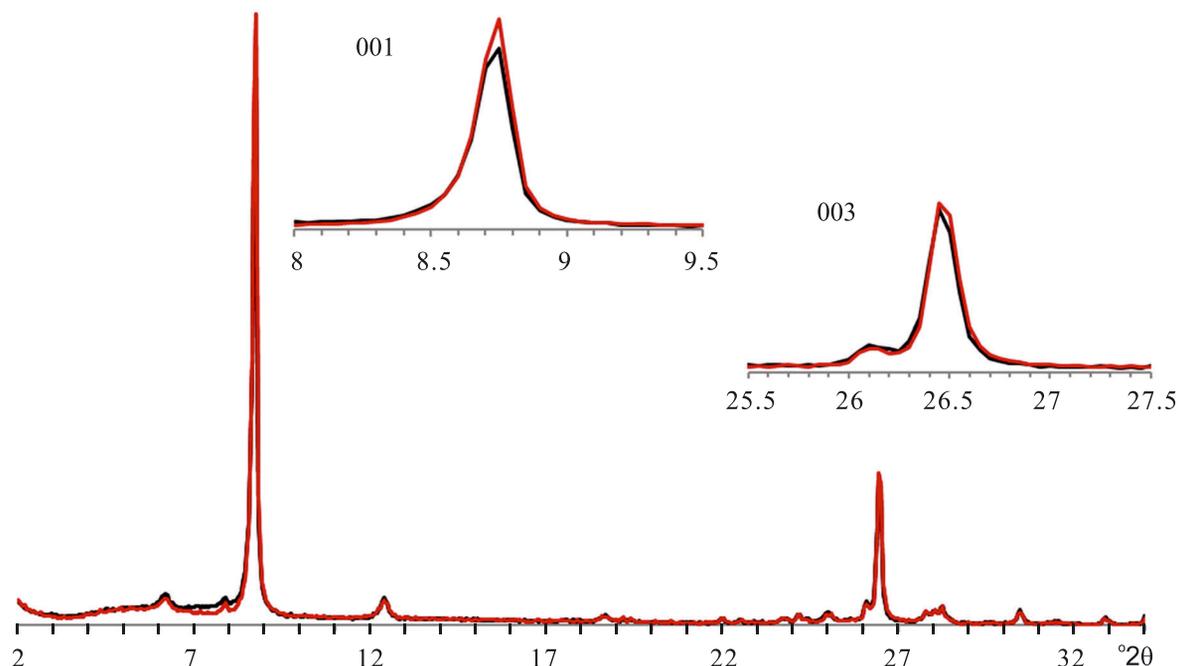
– структура исследуемого слюдистого минерала (обр. 3081) не является смешанослойной; высоты всех слюдистых слоев имеют практически одинаковую высоту, равную  $10.102 \text{ \AA}$ ;

– предельная величина коэффициента вариации  $CV$  для минералов, в структуре которых содержится небольшая концентрация инородных слоев, отличающихся по высоте и составу от слоев основной структуры, по-видимому, не должна превышать значение 0.10;

– следует также отметить, что значительно более сильное отклонение значения  $d(001)$  от  $d(001)_{\text{ср}}$  по сравнению с другими базальными отражениями для образца 3081 (см. табл. 1) связано с малыми размерами кристаллитов в направлении нормали к слоям, что приводит к смещению этого отражения в область малых углов  $2\theta$  [Дриц, Сахаров, 1976].

#### *Альтернативная модель структуры слюдистого минерала*

Тот факт, что после прокаливания образца 3081 при  $550^\circ\text{C}$  высота слюдистых слоев заметно уменьшается, не исключает модель структуры альтернативную смешанослойной, в которой все слюдистые межслои содержат не очень большое, но одинаковое число молекул воды в гексагональных полостях, образованных тетраэдрическими сетками смежных 2:1 слоев вместо некоторых катионов К. Можно также полагать, что из-за присутствия молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в межслоях средняя высота таких слюдистых слоев будет несколько выше высоты чисто К-слоев, а после прокаливания образца станет одинаковой с ними. Вместе с тем очевидно, что такие межслои не смогут разбухать с этиленгликолем из-за большого числа катионов К, обеспечивающих сильную связь с анионами кислотного тетраэдрических сеток смежных 2:1 слоев. В то же время целочисленность значений  $d$  базальных отражений для такой структуры будет обеспечена равной высотой всех  $(\text{K}+\text{H}_2\text{O})$ -слоев. Чтобы проверить эту гипотезу образец 3081 был прогрет в течение 2 часов при температуре  $300^\circ\text{C}$ . Очевидно, что при этой температуре молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  должны исчезнуть из межслоев, а высота слюдистых слоев уменьшится. Однако эксперимент с нагревом до  $300^\circ\text{C}$  показал (рис. 3), что дифракционная картина для такого препарата не изменилась по сравнению с дифрактограммой исходного непрогретого образца. Следовательно, модель с небольшим содержанием молекул воды в слюдистых межслоях тоже следует отвергнуть.



**Рис. 3.** Экспериментальные дифрактограммы, полученные от ориентированных препаратов исходного (черная линия) и прогретого при 300°C (красная линия) образца 3081, фракция <1 мк. На вставках показаны фрагменты дифрактограмм в увеличенном масштабе для рефлексов 001 и 003.

#### *Моделирование дифракционной картины для ориентированного образца 3081*

Чтобы подтвердить достоверность регулярной структуры слюдястого минерала, с помощью метода моделирования [Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov et al., 1999] была рассчитана дифракционная картина для модели биотита, содержащая базальные отражения в широком угловом интервале (см. рис. 2). Координаты атомов в модели слюдястого минерала были заимствованы из работы по уточнению структуры природного биотита А4 [Brigatti et al., 2000] на том основании, что высота его слоев близка к значению  $d(001)_{\text{ср}}$  для образца 3081 (см. табл. 1). Состав элементарной ячейки (главным образом, содержание катионов Fe и K), а также высота и среднее число слоев в кристаллитах варьировались таким образом, чтобы обеспечить минимальное расхождение между положением, интенсивностью и профилем базальных отражений на рассчитанной и экспериментальной дифракционных картинах (см. рис. 2). Наилучшее согласие дифракционных картин показало, что высота,  $d(001)$ , и среднее число слоев,  $N$ , в слюдястых кристаллитах равны 10.102 Å и 30, а в 2:1 слоях и межслоях (в расчете на анионный каркас  $O_{10}(OH)_2$ ) содержится (Al, Mg)<sub>2.0</sub>, Fe<sub>1.0</sub> и K<sub>0.75</sub> катионов соответственно. Таким образом, проведенные расчеты показывают, что структура слюдястого минерала

в образце 3081 не является смешанослойной, то есть, кроме K-содержащих слюдястых межслоевых промежутков не содержит ни смектитовых, ни вермикулитовых межслоев. Моделирование дифрактограммы ориентированного образца 3081 (фракция <1 мк) показало также, что в его составе кроме биотита (~87%) содержится ~4% смектита и ~9% хлорита.

#### *Дегидроксиляция структуры слюдястого минерала*

Другое объяснение эффекта уменьшения высоты слюдястых слоев при нагревании исследуемых образцов может быть связано с процессами преобразования OH групп в структуре этих минералов. Известно, например, что в диоктаэдрических слюдах при дегидроксиляции два аниона  $OH^-$ , расположенные на поделенном ребре октаэдра в 2:1 слоях, объединяются в молекулу  $H_2O$ , которая покидает структуру, а оставшийся ион кислорода  $O^{2-}$  располагается в середине бывшего ребра. В результате происходит искажение октаэдра, при котором октаэдрический катион оказывается в пятерной координации. Однако и эта модель не может быть принята, так как, например, дегидроксиляция мусковита, которая происходит около 600°C, хотя и приводит к такой перестройке его структуры, тем не менее

не затрагивает существенно высоту слоя [Vedder, Wilkins, 1969].

*Дегидрирование в триоктаэдрической Fe<sup>2+</sup>-содержащей структуре слюдястого минерала*

Процесс термического разложения Fe<sup>2+</sup>-содержащих филлосиликатов при нагревании их на воздухе кроме дегидратации и дегидроксилирования включает также дегидрирование структуры [Vedder, Wilkins, 1969; Lempart et al., 2018, 2020], которое сопровождается высвобождением атомов водорода из соседних OH групп, координированных с Fe<sup>2+</sup>, с последующим образованием газообразного водорода, и одновременным окислением Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>, чтобы сохранить баланс зарядов. Окисление происходит через хорошо известную реакцию: Fe<sup>2+</sup> + OH<sup>-</sup> → Fe<sup>3+</sup> + O<sup>2-</sup> + H<sup>+</sup>. Показано, что изменения в структуре биотита при нагревании происходят в три этапа [Vedder, Wilkins, 1969; Lempart et al., 2018, 2020]. В порошковых препаратах уже при температурах до 400°C мелкие частицы биотита с заметной скоростью теряют водород параллельно с окислением Fe<sup>2+</sup>. При температурах выше 500°C молекулы H<sub>2</sub>O в таких образцах исчезают главным образом из позиций близких к октаэдрическим вакансиям. В крупных кристаллах биотита эти гидроксилы теряются при температурах ниже 800°C. Наконец, гидроксилы, расположенные близко к катионной координации из 3Mg или 2Mg + трехвалентный катион в октаэдрическом слое, остаются в структуре до температур выше 1000°C. В природных биотитах число октаэдрических катионов, приходящееся

на анионный каркас O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, часто составляет 2.9–3.0 ф.е. (формульных единиц) и не бывает меньше 2.45 ф.е. [Brigatti et al., 2000]. Следовательно, при нагревании до 550°C, по-видимому, только окисление Fe<sup>2+</sup> может существенно менять высоту слюдястых слоев.

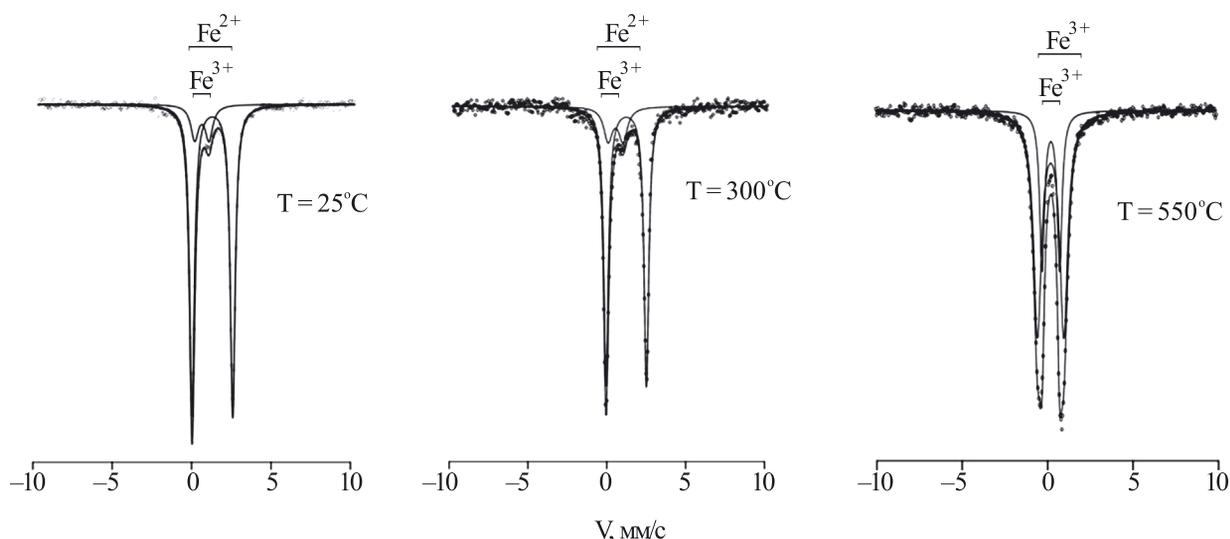
*Результаты мёссбауэровской спектроскопии образца 3081*

Чтобы оценить масштаб окисления катионов Fe<sup>2+</sup> в октаэдрическом слое структуры биотита при разных температурах нагревания, были получены мёссбауэровские спектры для исходного образца 3081 и прогретого при 300 и 550°C. Линии гамма-резонансного поглощения мёссбауэровских спектров были разложены на несколько дублетов квадрупольного расщепления от двух- и трехвалентных ионов железа (табл. 2, рис. 4). Для дублетов от ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> в октаэдрических позициях характерны следующие параметры: химические сдвиги в интервале 0.40–0.57 и 1.13 мм/с, квадрупольные расщепления в интервале 0.90–1.55 и 2.57 мм/с соответственно. Разложение мессбауэровского спектра на дублеты квадрупольного расщепления от Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> ионов железа позволило вычислить соотношение Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> в изученных образцах, которое в природном образце составляет 0.17, немного увеличивается до 0.22 после прогрева до 300°C, а после 550°C достигает 1, то есть все двухвалентное железо полностью окисляется до трехвалентного состояния (см. табл. 2).

**Таблица 2.** Параметры мёссбауэровских спектров биотита (обр. 3081) для исходного и прогретого при температурах 300°C и 550°C препарата

Дублеты квадрупольного расщепления	Г, мм/с	δ, мм/с	Δ, мм/с	S, %	Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>
T = 25°C					
Fe <sup>3+</sup>	0.58	0.46	0.89	14.7	0.17
Fe <sup>2+</sup>	0.37	1.12	2.57	85.3	
T = 300°C					
Fe <sup>3+</sup>	0.67	0.45	0.94	18.0	0.22
Fe <sup>2+</sup>	0.37	1.13	2.56	82.0	
T = 550°C					
Fe <sup>3+</sup>	0.34	0.40	1.03	29.9	0.99(9)
Fe <sup>3+</sup>	0.57	0.57	1.55	70.1	

Примечание. S – интегральная интенсивность дублетов разложения; Г – полуширина линии поглощения; δ – химический сдвиг относительно α-Fe; Δ – квадрупольное расщепление; χ<sup>2</sup> = 1.10–1.78.

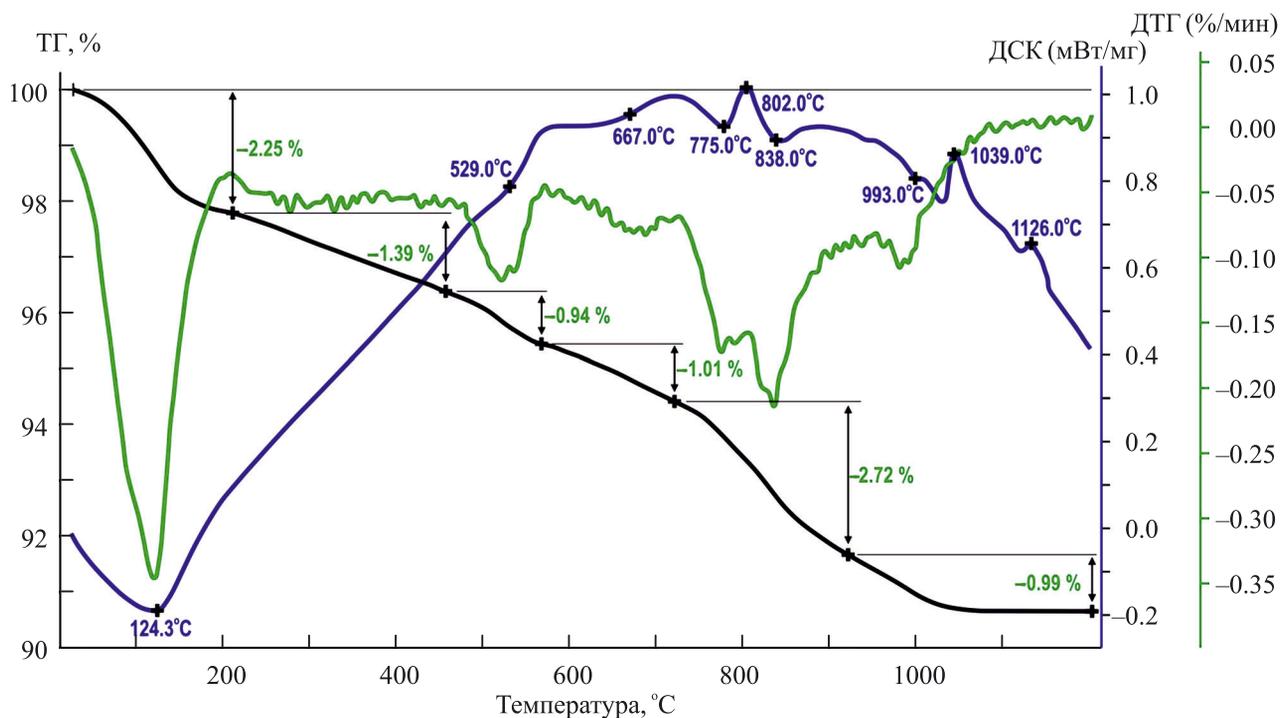


**Рис. 4.** Мёссбауэровские спектры, полученные от биотита (обр. 3081, фракция <1 мк) в природном состоянии ( $T = 25^\circ\text{C}$ ), после нагревания при  $T = 300^\circ\text{C}$  и  $T = 550^\circ\text{C}$  и результаты разложения спектров.

#### Результаты термического анализа образца 3081

На рис. 5 приведены термические кривые ТГ (термогравиметрическая кривая потери веса), ДСК (кривая дифференциальной сканирующей калориметрии) и ДТГ (дифференциальная термогравиметрическая кривая потери веса) образца 3081. В диапазоне от 25 до  $1200^\circ\text{C}$  происходит потеря массы образца на 9.33%, наиболее

интенсивные потери сопровождаются эндотермическими эффектами около  $100$ ,  $500$  и  $800^\circ\text{C}$ . Первая, низкотемпературная ступень, происходит в интервале  $25$ – $200^\circ\text{C}$  и связана с удалением адсорбированной воды. Вторая ступень начинается при нагревании около  $400^\circ\text{C}$  и, видимо, связана с процессами дегидрирования, при которых потери массы значительно меньше, чем



**Рис. 5.** Термические кривые ТГ, ДСК и ДТГ образца 3081.

на третьей ступени (600–840°C), связанной с разрушением структурных гидроокислов (дегидроксидация). Этот результат согласуется с данными [Földvári, 2011], согласно которым триоктаэдрические слюды практически не имеют термических реакций ниже 1000°C, а небольшие модуляции на кривых ДСК и ДТГ связаны скорее всего с присутствием в образце примесей смектита (~4%) и хлорита (~9%). Процесс дегидрирования (вторая ступень) сопровождается окислением двухвалентного железа, что подтверждается данными мёссбауэровской спектроскопии, где было показано, что после нагрева образца до 550°C в спектре не фиксируется дублетов двухвалентного железа.

*Результаты изучения биотита в сканирующем электронном микроскопе с микрозондовой приставкой*

Микрофотографии, полученные для обр. 3081, от полированного шлифа (а), скола консолидированного куска породы (б) и ориентированного препарата путем осаждения фракции <1 мк на стекло (в), показаны на рис. 6. На двух первых фотографиях (см. рис. 6а, 6б) видны отдельные пластинчатые частицы разного размера, произвольно ориентированные в пространстве. Картина, позволяющая оценить морфологию и размеры глинистых частиц, проявилась на микрофотографии, полученной от фракции ориентированного препарата. По их правильной форме с ровными краями можно предполагать, что каждая частица принадлежит отдельному кристаллу глинистого минерала. Многочисленные микрозондовые анализы этих частиц показали,

что в подавляющем большинстве их состав весьма близок друг другу и, что все они содержат высокое содержание K<sub>2</sub>O при отсутствии или очень низкой концентрации CaO и Na<sub>2</sub>O. Соответствующие пересчеты этих анализов на кристаллохимическую формулу слюдистого минерала, предполагая состав анионного каркаса структуры равный O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, подтвердили, что эти частицы действительно представлены кристаллами триоктаэдрического биотита (табл. 3). Приближенная усредненная кристаллохимическая формула биотита (с учетом отношения Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 0.17) имеет вид: K<sub>0.73</sub>Ca<sub>0.02</sub>Na<sub>0.01</sub>(Al<sub>0.33</sub>Mg<sub>1.45</sub>Fe<sub>0.88</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>0.15</sub><sup>3+</sup>Ti<sub>0.08</sub>)<sub>2.89</sub>(Si<sub>2.94</sub>Al<sub>1.06</sub>)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.

*Моделирование дифракционной картины для неориентированного образца 3081*

Чтобы убедиться, что структура биотита в образце 3081 соответствует структурной формуле, полученной усреднением результатов микрозондовых анализов индивидуальных слюдистых частиц, было проведено моделирование дифрактограммы неориентированного препарата. Координаты атомов были заимствованы из работы [Brigatti et al., 2000], в которой уточнялась структура природного монокристалла биотита, A4 сходного по составу с образцом 3081. Из рис. 7 видно, что совпадение расчетных и экспериментальных профилей *hkl* рефлексов достаточно близкое. Небольшие расхождения связаны, главным образом, с содержанием в образце незначительных примесей.

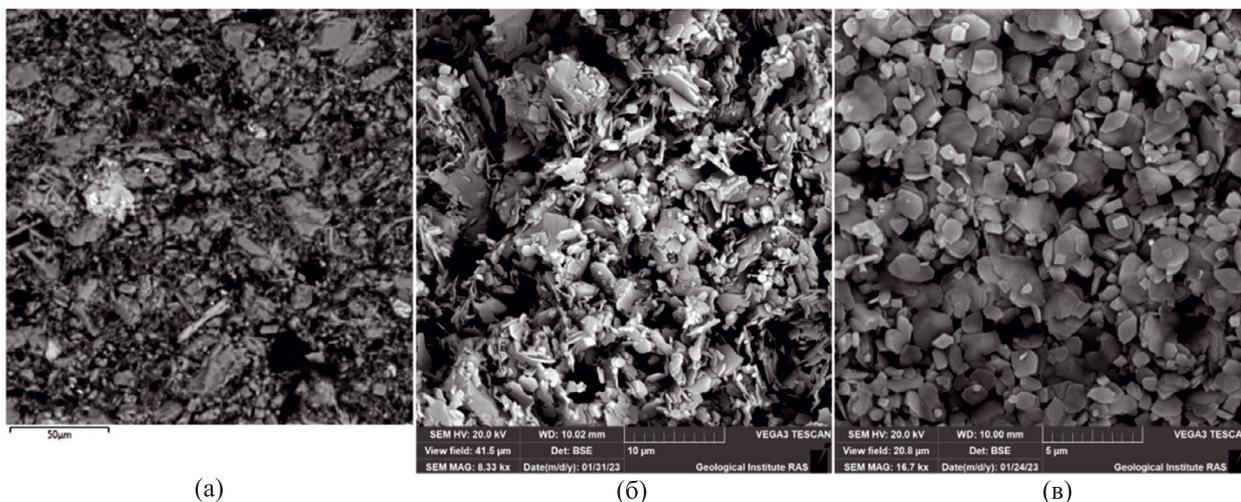


Рис. 6. Микрофотографии обр. 3081: шлиф (а), скол консолидированного образца (б), фракция <1 мк (в).

**Таблица 3.** Структурные формулы слюдястого минерала, рассчитанные на анионный состав  $O_{10}(OH)_2$  из результатов микронзондовых анализов обр. 3081 (ф.е.)

№ спектра	Ca	Na	K	Al	Mg	Fe	Mn	Ti	Σ	Si	Al
1	0.000	0.000	0.761	0.265	1.519	1.096	0.000	0.065	2.944	2.957	1.043
2	0.000	0.000	0.723	0.226	1.430	1.163	0.000	0.137	2.956	2.865	1.135
3	0.068	0.000	0.652	0.165	1.550	1.052	0.000	0.148	2.915	2.919	1.081
4	0.000	0.000	0.724	0.496	1.263	0.981	0.000	0.111	2.852	2.854	1.146
5	0.039	0.000	0.745	0.314	1.501	0.999	0.000	0.064	2.878	2.981	1.019
6	0.000	0.000	0.676	0.295	1.625	1.009	0.008	0.051	2.988	2.953	1.047
7	0.000	0.000	0.865	0.296	1.302	1.206	0.034	0.073	2.911	2.871	1.129
8	0.000	0.000	0.713	0.358	1.518	0.987	0.000	0.066	2.929	2.941	1.059
9	0.068	0.135	0.724	0.300	1.299	1.073	0.000	0.097	2.768	2.975	1.025
10	0.000	0.000	0.665	0.311	1.637	0.990	0.000	0.051	2.989	2.944	1.056
11	0.000	0.000	0.809	0.279	1.453	1.138	0.000	0.063	2.934	2.917	1.083
12	0.000	0.000	0.829	0.263	1.408	1.221	0.000	0.056	2.949	2.896	1.104
13	0.000	0.000	0.733	0.323	1.506	1.070	0.000	0.054	2.953	2.929	1.071
14	0.073	0.086	0.742	0.445	1.156	1.006	0.000	0.065	2.673	3.106	0.894
15	0.000	0.000	0.799	0.124	1.634	0.999	0.000	0.149	2.908	2.962	1.038
16	0.000	0.000	0.727	0.357	1.539	0.955	0.000	0.068	2.919	2.941	1.059
17	0.000	0.000	0.675	0.377	1.520	0.994	0.000	0.048	2.939	2.974	1.026
18	0.000	0.000	0.697	0.466	1.446	0.881	0.000	0.090	2.884	2.889	1.111
19	0.000	0.000	0.710	0.316	1.603	0.933	0.000	0.068	2.921	2.996	1.004
20	0.046	0.000	0.658	0.408	1.480	0.944	0.000	0.047	2.880	2.988	1.012
21	0.000	0.000	0.824	0.364	1.242	1.213	0.000	0.062	2.881	2.925	1.075
22	0.129	0.084	0.637	0.469	1.187	0.934	0.015	0.091	2.695	2.981	1.019
23	0.000	0.000	0.805	0.281	1.526	1.079	0.000	0.054	2.940	2.925	1.075
24	0.000	0.000	0.642	0.462	1.529	0.851	0.000	0.061	2.903	2.969	1.031
Среднее	0.02	0.01	0.73	0.33	1.45	1.03	0.00	0.08	2.90	2.94	1.06

Примечание. Σ – сумма октаэдрических катионов.

#### *Результаты изучения биотита методом ИК-спектроскопии*

Профиль и положения полос поглощения в ИК-спектре образца 3081 (рис. 8а, 8б) в целом оказались типичными для триоктаэдрической слюды биотит-флогопитового состава (см., например, [Developments, 2017]). В области  $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$  ИК-спектр сходен с характерными особенностями ИК-спектров триоктаэдрических минералов, поскольку на положение основной полосы валентных колебаний Si–O вблизи  $1000\text{ см}^{-1}$  мало влияют, как замещения Si на Al в тетраэдрах, так и Fe<sup>2+</sup> на Mg в октаэдрах. Однако имеются существенные различия в области

$900\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , где полосы связанные с деформационными колебаниями OH групп, перекрываются с полосами, возникающими в результате колебаний в тетраэдрических сетках.

В области валентных колебаний OH-групп  $3900\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  ИК-спектр образца 3081 демонстрирует сложную картину (см. рис. 8б). Тем не менее можно полагать, что широкое плечо вблизи  $3700\text{ см}^{-1}$  соответствует вкладу от полосы с частотой  $\nu(3\text{Mg-OH})$ , пик при  $3660\text{ см}^{-1}$  включает вклады от полос  $\nu(2\text{Mg, Al-OH})$  и  $\nu(2\text{Mg, Fe}^{2+}\text{-OH})$ , а пик при  $3620\text{ см}^{-1}$  связан с  $\nu(\text{Mg, Al-OH})$ . Полоса при  $3603\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям с  $\nu(2\text{Mg, Fe}^{3+}\text{-OH})$

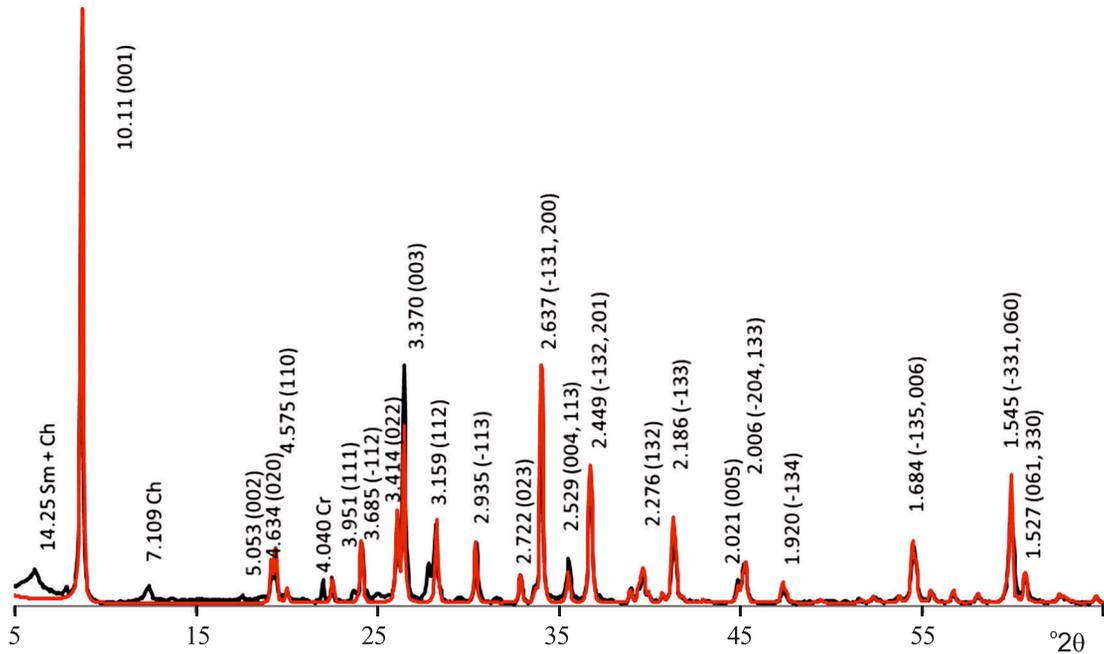


Рис. 7. Экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы для неориентированного препарата, фракция <1 мк обр. 3081. Ch – хлорит, Sm – смектит, Cr – кристобаллит.

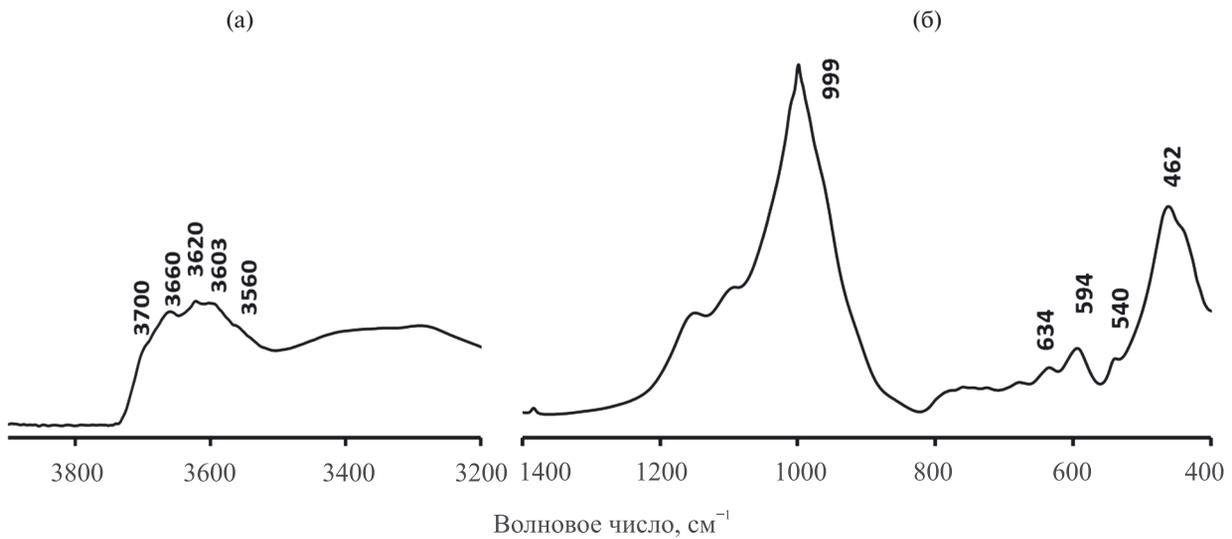


Рис. 8. ИК-спектр биотита обр. 3081.

и/или  $\nu(\text{Al}, \text{Fe}^{2+}\text{-OH})$  [Developments, 2017]. Вместе с тем У. Веддер и У. Уилкинс [Vedder, Wilkins, 1969] связывают полосы поглощения в биотите в области валентных колебаний OH групп со следующими комбинациями октаэдрических катионов: плечо  $3700 \text{ см}^{-1}$  соответствует вкладу от полос  $\nu(3\text{Mg-OH})$  и  $\nu(2\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}\text{-OH})$ , пик при  $3660 \text{ см}^{-1}$  включает вклады  $\nu(2\text{Mg}, \text{R}^{3+}\text{-OH})$  и  $\nu(\text{Fe}^{3+}\text{-OH})$ , а пик при  $3620 \text{ см}^{-1}$  дает полосу

$\nu(\text{R}^{2+}, \text{R}^{2+}, \text{V-OH})$ . Полоса при  $3603 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям с  $\nu(\text{R}^{2+}, \text{R}^{3+}, \text{V-OH})$ , а полоса  $3560 \text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{R}^{3+}, \text{R}^{3+}, \text{V-OH})$ , где  $\text{R}^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{R}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}$ ; V = вакансия. Попытки соотносить интенсивность индивидуальных полос от октаэдрических катионов в области валентных колебаний OH групп с химическим составом образца оказались безуспешными. По-видимому, неизвестный характер катионного

распределения в 2:1 слоях биотита и наличие примесей в образце не позволили провести такое сравнение.

#### *Определение высоты 2:1 слоев в структуре слюдястого минерала*

Считается, что октаэдрическая сетка в структуре слюдястого минерала является наиболее жестким элементом его структуры, поэтому можно полагать, что размерные характеристики структуры биотита контролируются, главным образом, составом его октаэдров. Если предположить, что разница в высоте слюдястых слоев в исходном и прогретом при 550°C биотите определяется в основном длинами связи катион–анион в 2:1 октаэдрах, то высоту последних можно рассчитать, используя метод структурного моделирования, предложенный в работе [Smoliar-Zviagina, 1993]. Средняя толщина октаэдра в триоктаэдрических слюдах:

$$\langle h_{oct} \rangle = 2.532d_{oct} - 0.336b,$$

где  $d_{oct} = \sum C_{R_i} \cdot d_{R_i}$  – средняя длина связи в октаэдре;  $C_{R_i}$  – число  $R_i$  катионов, приходящихся на  $O_{10}(OH)_2$ /сумму окт. катионов;  $d_{R_i}$  – расстояние  $R_i$ -катион–анион;  $b$  – параметр элементарной ячейки. В триоктаэдрических слюдах индивидуальные расстояния катион–кислород равны:  $d(Fe^{2+}-O) = 2.120 \text{ \AA}$ ,  $d(Fe^{3+}-O) = 1.990 \text{ \AA}$ ,  $d(Al-O) = 1.930 \text{ \AA}$ ,  $d(Mg-O) = 2.080 \text{ \AA}$ ,  $d(Ti-O) = 1.945 \text{ \AA}$  [Smoliar-Zviagina, 1993]. Расчеты показали, что для исходного образца 3081 высота октаэдров 2:1 слоев с учетом их состава согласно кристаллохимической формуле равна 2.135 Å, а для образца, прокаленного при 550°C, считая, что все катионы  $Fe^{2+}$  окислились до  $Fe^{3+}$ , – 2.018 Å. Видно, что значения этих высот различаются на ~0.12 Å, что соответствует понижению значения  $d(001)$  исходного биотита после его нагрева до 550°C. Таким образом уменьшение высоты слоев биотита при 550°C связано с окислением  $Fe^{2+}$ , а не с присутствием молекул  $H_2O$  в его межслоях.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Аутигенная природа биотита и его структурные и кристаллохимические особенности*

Образцы терригенных глинистых минералов в осадках, вскрытых скважинами, пробуренными в северо-восточной части Тихого океана около Северо-Американского континента, если они не были подвергнуты гидротермальным изменениям, как правило, представляют собой смесь диоктаэдрических смектитовых минералов (смектита

и/или смешанослойных смектит–иллита) с иллитом и хлоритом [Fouquet et al., 1998]. В тех скважинах, осадки которых подвергались гидротермальному воздействию, этот состав исходных глинистых минералов был преобразован в разной степени в зависимости от глубины скважин и температуры гидротермального источника. В таких образцах наряду с сохранившимися терригенными иллитом и хлоритом вместо смектитовых минералов появлялся новообразованный триоктаэдрический смешанослойный хлорит–смектит. В иных образцах фиксировались корренситовые минералы, либо новообразованный хлорит [Fouquet et al., 1998]. Однако среди новообразованных глинистых минералов никогда ранее не встречался дисперсный триоктаэдрический слюдястый минерал, богатый Fe.

Биотиты обычно формируются путем кристаллизации из расплава, что, по-видимому, исключено в случае образцов из скважины 1038В. Мы полагаем, что наиболее вероятным механизмом формирования биотитов в этих образцах является метасоматическое преобразование глинистых осадков под действием высокотемпературных гидротермальных растворов. При этом структурные, кристаллохимические или морфологические особенности этих слюдястых образований, по-видимому, могут как-то отражать специфику их генезиса. Обсудим эти аспекты.

В осадочных породах биотит не образуется и поэтому в таких отложениях он обычно имеет обломочный генезис. Как правило, в этих породах он встречается в виде сохранившихся обломков относительно крупных кристаллов разной степени морфологического совершенства. Однако, он никогда не составляет основу дисперсной части глинистых фракций, как, например, это установлено моделированием дифракционной картины образца 3081. Результаты сканирующей электронной микроскопии этого образца также показывают многочисленные мелкие по размеру кристаллики, которые имеют хорошо выраженную форму с четкими очертаниями граней. Для них не обнаружено каких-то признаков вторичных изменений, что скорее всего свидетельствует о том, что эти кристаллы сформировались *in situ*. Микрозондовые анализы этих кристаллов, пересчитанные на структурный состав слюдястого минерала, подтверждают кристаллохимическую формулу биотита. Природные биотиты, как стабильная фаза, образуются независимо от первичного материала, который служил исходным веществом для их формирования, демонстрируя очень высокую изменчивость химического состава. По-видимому, единственное необходимое условие для их образования – наличие

достаточного содержания калия, который в данных условиях безусловно присутствует в терригенных иллитах, калиевых полевых шпатах, морской воде и возможно гидротермальном флюиде. Тем не менее структурная формула биотита обр. 3081 содержит пониженное содержание катионов калия (0.73 ф.е.) по сравнению с типичными образцами этого минерала из магматических или метаморфических пород. С этой точки зрения биотит обр. 3081 сходен с иллитами. Возможно, что пониженное содержание катионов калия является характерным признаком для биотитов такого генезиса.

Еще одним косвенным аргументом в пользу аутигенного происхождения биотитов из образцов скважины 1038В могут служить результаты детального рентгеновского изучения, которые показали, что их структура является однородной и строго периодичной, в частности, они не содержат межслои постороннего типа, то есть не являются смешанослойными минералами. По-видимому, в районе Центрального Холма сложилась такая обстановка, когда разогретая до очень высоких температур магма привела, как мы полагаем, к метасоматическому образованию дисперсного биотита при воздействии гидротермального флюида на терригенные осадки.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарности Т.Д. Зеленовой — за подготовку препаратов для рентгенодифрактометрической съемки, Е.В. Покровской — за проведение этой съемки, Н.М. Боевой — за проведение термического анализа.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00064, <https://rscf.ru/project/23-27-00064/>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Дьяконов Ю.С.* Новые данные о разновидностях гидробиотитов // Кристаллохимия минералов. Л.: Наука, 1981. С. 39–46.

*Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: слюды, хлориты // Тр. ГИН АН СССР. Вып. 465. М.: Наука, 1991. 177 с.

*Дриц В.А., Сахаров Б.А.* Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.

*Aldahan A.A., Morad S.* Chemistry of detrital biotites and their phyllosilicate intergrowths in sandstones // *Clays and Clay Minerals*. 1986a. V. 34. P. 539–548.

*Aldahan A.A., Morad S.* Mineralogy and chemistry of diagenetic clay minerals in proterozoic sandstones from Sweden // *American Journal of Science*. 1986b. V. 286. P. 29–80.

*Bailey S.W.* Nomenclature for regular interstratifications // *American Mineralogist*. 1982. V. 67. P. 394–398.

*Banfield J.F., Eggleton R.A.* Transmission electron microscopy study of biotite weathering // *Clays and Clay Minerals*. 1988. V. 36. P. 47–60.

*Brigatti M.F., Frigieri P., Ghezzi C., Poppi L.* Crystal chemistry of Al-rich biotites coexisting with muscovites in peraluminous granites // *American Mineralogist*. 2000. V. 85. P. 436–448.

*Dabat T., Hubert F., Paineau E., Launois P., Laforest C., Grégoire B., Dazas B., Tertre E., Delville A., Ferrage E.* A general orientation distribution function for clay-rich media // *Nature Communications*. 2019. V. 10. № 5456.

*Developments in Clay Science. Chapter 5. Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals / Eds W.P. Gates, J.T. Kloprogge, J. Madejova, F. Bergaya.* Amsterdam, Netherlands, Oxford, United Kingdom, Cambridge, United States: Elsevier, 2017. V. 8. P. 107–149.

*Drits V.A., Tchoubar C.* X-Ray diffraction by disordered lamellar structures. Heldenberg: Springer-Verlag, 1990. 371 p.

*Ericsson T., Wäppling R.* Texture effects in 3/2–1/2 Mössbauer spectra // *J. Phys. Colloq.* 1976. V. 37. № C6. P. 719–723.

*Fouquet Y., Zierenberg R., Miller D. et al.* Procideengs of the ODP, Initial Reports, 169 (Ocean Drilling Program). 1998. 592 p.

*Földvári M.* Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest: Geol. Inst. of Hungary, 2011. 180 p. (Occasional Papers of Geological Institute of Hungary. V. 213). Ref.: P. 141–175. Ind.: P. 177–180.

*Lempart M., Derkowski A., Luberd-Durnaś K., Skiba S., Błachowski A.* Dehydrogenation and dehydroxylation as drivers of the thermal decomposition of Fe-chlorites // *American Mineralogist*. 2018. V. 103. P. 1837–1850.

*Lempart M., Derkowski A., Strączek T., Kapusta C.* Systematics of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O evolved from chlorites during oxidative dehydrogenation // *American Mineralogist*. 2020. V. 105. P. 932–944.

*Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A.* Determination of illite-smectite structures using multispecimen

X-ray diffraction profile fitting // *Clay Miner.* 1999. V. 47. P. 555–566.

*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.

*Smoliar-Zviagina B.B.* Relationships between structural parameters and chemical composition of micas // *Clay Minerals.* 1993. V. 28. P. 603–624.

*Vedder W., Wilkins W.T.* Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of mica // *American Mineralogist.* 1969. V. 54. P. 482–509.

*Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126–1128.

*Zierenberg R.A., Shanks W.C., Koski R.A., Morton J.L., III.* Genesis of massive sulfide deposits on a sediment-covered spreading center, Escanaba trough, 41N, Gorda Ridge // *Economic Geology.* 1993. V. 88. P. 2069–2098.

*Veblen D.R., Ferry J.M.* A TEM study of the biotite-chlorite reaction and comparison with petrologic observations // *Amer. Miner.* 1983. V. 68. P. 1160–1168.

## AUTHIGENIC BIOTITE FROM HYDROTHERMALLY ALTERED TERRIGENOUS SEDIMENTS OF THE CENTRAL HILL (ESCANABA TROUGH, GORDA RIDGE, PACIFIC OCEAN, HOLE ODP 1038B)

**B. A. Sakharov<sup>1,\*</sup>, V. B. Kurnosov<sup>1,\*\*</sup>, T. S. Zaitseva<sup>2,\*\*\*</sup>, A. T. Savichev<sup>1,\*\*\*\*</sup>,  
I. A. Morozov<sup>3,\*\*\*\*\*</sup>, D. M. Korshunov<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>**

<sup>1</sup> *Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS,  
Makarova emb., 2, St. Petersburg, 199034 Russia*

<sup>3</sup> *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS,  
Staromonetny lane, 35, Moscow, 119017 Russia*

\* e-mail: sakharovba@gmail.com

\*\* e-mail: vic-kurnosov@rambler.ru

\*\*\* e-mail: z-t-s@mail.ru

\*\*\*\* e-mail: savichev.1947@mail.ru

\*\*\*\*\* e-mail: ivan.morozov@yandex.ru

\*\*\*\*\* e-mail: dmit0korsh@gmail.com

For the first time, authigenic dispersed biotite was discovered in Pleistocene terrigenous sediments of the Central Hill, located in the Escanaba Trough in the southern part of the Gorda Ridge (northeastern sector of the Pacific Ocean), which accounts for almost the entire content of fine fractions <1 μm of some samples from ODP 1038B hole. The authigenic nature of biotite is associated with the metasomatic effect of hydrothermal solution on terrigenous clay minerals after intrusion of basaltic magma in the form of laccolith with a temperature of ~1200°C. The mineral composition of fine fractions of sediments was studied using complex analytical methods, including modeling of their diffraction patterns. It has been established that the dispersed micaceous mineral (biotite) is trioctahedral, high-iron, does not swell when saturated with glycol, but contracts after heating at 550°C. It is shown that in its structure there are no foreign layers, the height and composition of which differ from the micaceous layers. The decrease in the height of micaceous layers upon heating biotite to 550°C is mainly due to a decrease in the height of 2:1 octahedra due to the difference in the Fe<sup>2+</sup>–O and Fe<sup>3+</sup>–O bond lengths as a result of the oxidation of Fe<sup>2+</sup> cations. It has been established a limit value for the coefficient of variation CV, characterizing the absence of mixed-layering in a regular structure, which should not exceed a value of 0.10.

*Keywords:* hydrothermal system, Central Hill, Gorda Ridge, biotite, coefficient of variation of regular structure, modeling of diffraction pattern, structural modeling