

УДК 551.46

СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ ХЛОРИТ-КОРРЕНСИТ В ГИДРОТЕРМАЛЬНО ИЗМЕНЕННЫХ ВЕРХНЕПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ОСАДКАХ, СКВАЖИНА ODP 1036A, ХРЕБЕТ ХУАН ДЕ ФУКА, ТИХИЙ ОКЕАН

© 2025 г. Б. А. Сахаров^{a,*}, В. Б. Курносов^{a,**}, Д. М. Коршунов^{a,***}, И. А. Морозов^{b,****}

^aГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

^bИнститут 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: dmit0korsh@gmail.com

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

Поступила в редакцию 06.08.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 15.11.2024 г.

В статье приводятся детальные структурные и кристаллохимические характеристики смешанослойных минералов хлорит-корренсит, обнаруженных во фракциях <1 мкм, выделенных из образцов верхнеплейстоценовых осадков из скважины ODP 1036A, которая пробурена на гидротермальном поле “Мертвая собака” в северной части Срединной Долины хребта Хуан де Фука в северо-восточной части Тихого океана. С помощью метода моделирования рентгеновских дифракционных картин впервые показано, что исследованные смешанослойные минералы следует рассматривать как хлорит-корренситы, а не как хлорит-сметиты. В структуре изученных смешанослойных минералов триоктаэдрические хлоритовые и корренситовые слои встречаются в соотношении 50 : 50–60 : 40 и ~90 : 10, которые чередуются с тенденцией к сегрегации при факторе ближнего порядка $R = 1$. Получены усредненные кристаллохимические формулы для смешанослойных хлорит-корренситов и для их индивидуальных хлоритовых и корренситовых слоев. Предполагается, что в корренситовых пакетах природных минералов хлорит-корренсит реализуется модель с асимметричным распределением зарядов в тетраэдрических сетках их 2 : 1 слоев. Все образцы относятся к Mg-Fe разновидностям хлорит-корренситов. Наиболее вероятным механизмом формирования хлорит-корренситов разного состава является растворение исходных терригенных глинистых минералов при взаимодействии гидротермального флюида с терригенными осадками и синтез этих смешанослойных минералов из раствора.

Ключевые слова: гидротермальная система, хребет Хуан де Фука, смешанослойные хлорит-корренситы, моделирование экспериментальных дифракционных картин

DOI: 10.31857/S0024497X25020028, EDN: CHUFAP

Корренсит представляет собой слоистый филлосиликат, в структуре которого упорядоченным образом по закону АВАВ АВ... чередуются триоктаэдрические хлоритовые (А) и триоктаэдрические смектитовые или вермикулитовые (В) слои, хотя его название впервые было дано Ф. Липпманом [Lippman, 1954] для минерала с регулярно переслаивающимися слоями триоктаэдрического хлорита и триоктаэдрического разбухающего хлорита. Впоследствии разбухающий компонент

корренсита называли также вермикулитом и монтмориллонитом [Lippman, 1956, 1960]. В соответствии с рекомендацией Номенклатурного комитета Международной ассоциации по изучению глин (AIPEA) [Brindley, Pedro, 1970], в настоящее время специальные названия упорядоченным смешанослойным глинистым минералам разрешается давать только в случае строго регулярного чередования слоев разных типов в их структуре. В качестве критерия регулярного чередования

слоев в смешанослойной структуре С. Бейли [Bailey, 1982] предложил использовать коэффициент вариации CV, величина которого характеризует среднеквадратичное отклонение вычисленных значений $d(001) = l \cdot d(00l)$, от его средней величины $d(001)_{\text{ср}}$, где $d(00l)$ — позиция базального рефлекса с индексом l . Согласно [Bailey, 1982], коэффициент вариации для упорядоченных смешанослойных структур должен быть меньше 0.75, чтобы считать достаточно строгой регулярность в чередовании разнотипных слоев. Еще одним обязательным критерием, допускающим индивидуальное название смешанослойного глинистого минерала, является ширина его четных и нечетных базальных отражений, которая должна быть достаточно одинаковой. Кроме указания на этот критерий для него нет в литературе каких-либо численных характеристик, поэтому такая ситуация может затруднять правильную диагностику минерала. Например, дифрактограммы некоторых смешанослойных хлорит-смектитов, несмотря на наличие относительно сильного малоуглового рефлекса с $d \sim 28 \text{ \AA}$, часто отличаются от дифракционной картины корренсита либо нарушением целочисленности позиций базальных рефлексов, либо заметным искажением профиля некоторых из них. Такие образования часто называют корренситовыми или корренситоподобными. Однако реальная структура этих минералов, как правило, однозначно не была установлена.

Д. Бофор с соавторами [Beaufort et al., 1997], изучая триоктаэдрические разновидности глинистых минералов из метаморфических пород, вскрытых скважиной Сансер-Куи (Sencerre-Couy) в южной части Парижского бассейна (Франция), пришли к выводу, что корренсит следует рассматривать не как упорядоченный смешанослойный минерал хлорит-сапонит, а как термодинамически самостоятельную фазу, в которой корренситовый слой (хлоритовый + смектитовый слои) выступает объединенной структурной единицей. Однако надежных дифракционных доказательств существования такой модели корренсита этим авторам привести не удалось. Вместе с тем такая модель может по-иному интерпретировать как структуру корренситовых минералов, например, как смешанослойные образования хлорит-корренсит, так и механизм их образования.

В задачу данного исследования входило детальное структурное и кристаллохимическое

изучение мономинеральных корренситоподобных образцов из верхнеплейстоценовых осадков, вскрытых глубоководной скважиной ODP 1036A, пробуренной на гидротермальном поле “Мертвая собака” (северная часть Срединной Долины хребта Хуан де Фука). Основная цель работы — показать, что в структуре этих смешанослойных минералов корренситовые слои имеют самостоятельный статус. То есть их следует рассматривать как единый пакет, образованный сдвоенными 2 : 1 слоями и двумя межслоями — бруситовым и смектитовым, — а не как отдельные независимые слои хлорита и смектита, формирующие своеобразную смешанослойную структуру.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В северной части Срединной Долины хребта Хуан де Фука находится гидротермальное поле “Мертвая собака” размером $800 \cdot 400 \text{ м}$, на котором расположены гидротермальные источники с температурой от 234 до 276°C [Davis et al., 1992; Davis, Villinger, 1992] (рис. 1а). В районе гидротермального поля, где накопилось $\sim 300 \text{ м}$ верхнеплейстоценовых гемипелагических осадков с редкими прослоями дистальных турбидитов, была пробурена серия скважин на разном удалении от гидротермальных источников [Davis et al., 1992; Fouquet et al., 1998] (см. рис. 1б). Скважина 1036A, расположенная в $\sim 9 \text{ м}$ от гидротермального источника с температурой 268°C (см. рис. 1б), пробурена до глубины 38.50 м (рис. 2). Температурный градиент в скважине 1036A такой же, как был установлен в скважине 858B ($10^\circ\text{C}/\text{м}$), расположенной в 75 м от нее [Buatier et al., 1994; Frü-Green et al., 1994], поскольку в обеих скважинах на одинаковых глубинах зафиксирована одинаковая температура. В скважине 1036A на глубине 20 м замеренная температура равна 200°C [Fouquet et al., 1998], а в скважине 858B на глубине 19.5 м она составляет 197°C [Davis et al., 1992]. Кроме того, по данным [Lackschewitz et al., 2000], в скважине 1036A на глубине 21.8 м температура составляет 206°C , а на глубине 27.8 м она равна 268°C . Разница температур в 62°C при разнице глубин в 6 м подтверждает температурный градиент в $10^\circ\text{C}/\text{м}$.

Участники рейса ODP 169 выделили в разрезе осадков скважины 1036A Толщи IA, IB, IC, ICs, IV [Fouquet et al., 1998]. Толща I, которая состоит из неизмененных фоновых терригенных осадков, была изучена в референтных скважинах ODP

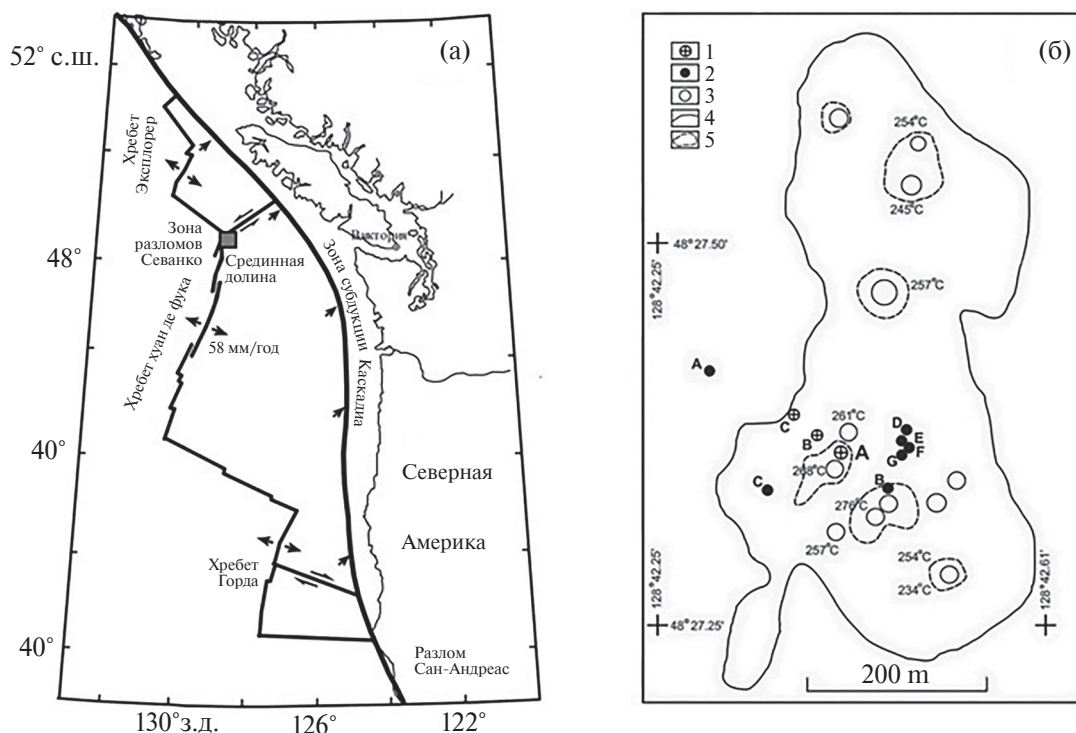


Рис. 1. Структурно-тектоническая схема Срединной Долины хребта Хуан де Фука в северо-восточной части Тихого океана [Davis et al., 1992], серым квадратом показан район исследований, стрелки показывают направление движения плит (а); расположение скважин и гидротермальных источников в районе гидротермального поля “Мертвая собака” [Davis et al., 1992; Fouquet et al., 1998] (б).

(б) – 1 – скважины 1036A, B, C (рейс ODP 169); 2 – скважины 858A, B, C, D, F, G (рейс ODP 139); 3 – гидротермальные источники; 4 – контур гидротермального поля; 5 – граница гидротермальных отложений.

855A, C, D [Davis et al., 1992], пробуренных в подножии восточного борта Срединной Долины, где отсутствовало гидротермальное воздействие на осадки.

Описание осадков, сделанное участниками рейса ODP 169 на борту бурового судна “JOIDES Resolution” при визуальном просмотре керна и изучении мазков осадков (smear slides) в оптическом микроскопе, кратко сводится к следующему.

Толща IV (0–6.10 м) сложена обломками обрушающейся сульфидной трубы “черного курильщика”. Отложения Толщи IV подстилаются осадками Толщи IA.

Толща IA (6.10–9.20 м) состоит из неизменных или слабо измененных гемипелагических алевроитовых глин с несколькими тонкими прослоями алевроитов. Алевроитовые осадки состоят в основном из глинистых минералов, а также кварца, полевых шпатов, слюды, с небольшой примесью кальцита, роговой обманки, пироксена, эпидота и пирита.

Толща IB (9.20–10.04 м) – алевроитовая гемипелагическая глина с диагенетическими карбонатными конкрециями и карбонатным цементом.

Толща IC (10.04–30.70 м) – измененная гемипелагическая алевроитовая глина с аутигенным ангидритом (20–40%) и карбонатными конкрециями. Аутигенный ангидрит сформировался при смешении горячего богатого кальцием гидротермального флюида и холодной сульфат-обогащенной морской воды.

Толща IIC (30.70–38.50 м) представлена гемипелагическими осадками с тонкими прослоями мелко-тонкозернистых турбидитов (измененные аргиллиты, алевролиты и пески с ангидритовым цементом и ангидритовыми конкрециями, а также карбонатными конкрециями, которые близки им в неизменных исходных осадках).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микроскопическое изучение образцов осадков проведено в петрографических шлифах

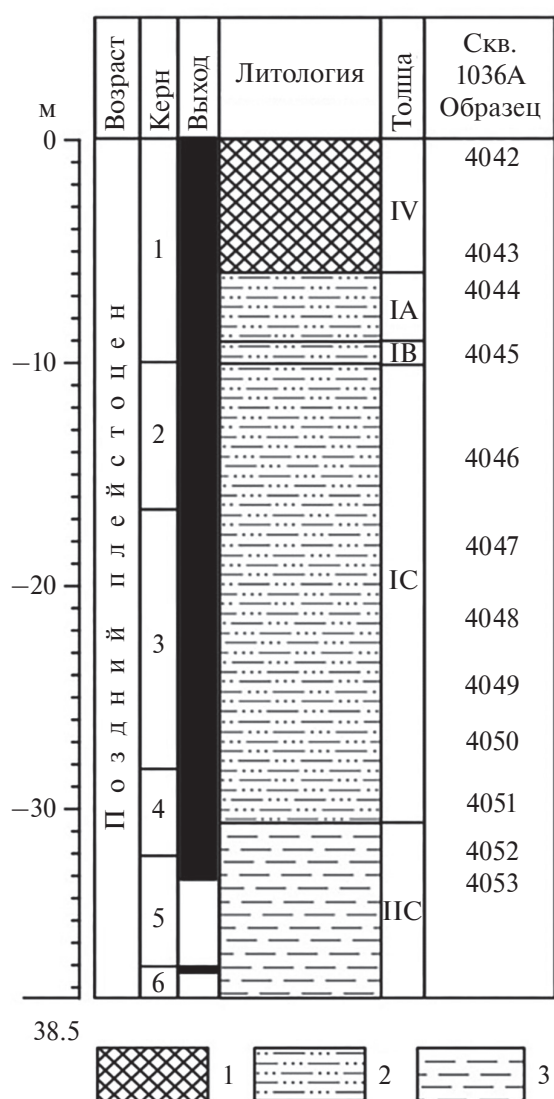


Рис. 2. Литологическая колонка скважины ODP 1036A с расположением образцов.

1 – сульфидный делювий (обломки обрушения сульфидной трубы действующего “черного курильщика”), 2 – алевритово-глинистые гемипелагические осадки, переслаивающиеся с мелко-тонкозернистыми турбидитами, в отдельных частях осадочного разреза карбонатные конкреции, 3 – гемипелагические глины.

в оптических микроскопах Axioskop 40 Carl Zeiss и Olympus BX-51.

Рентгенофазовый анализ валового минерального состава образцов осадков выполнен в соответствии с рекомендациями [Moore, Reynolds, 1999] по методу Ритвельда [Post, Bish, 1989] с использованием программного обеспечения PROFEX для BGMN [Doebelin, Kleeberg, 2015].

Ориентированные препараты фракции <1 мкм осадков для рентгеновской съемки были

приготовлены осаждением суспензии на предметные стекла размером 3.8...2.4 см. Рентгеновское изучение этих препаратов проведено на дифрактометре D8 Advance Bruker на CuK_α -излучении. Ориентированные препараты были сняты со скоростью $2^\circ 2\theta$ в мин в интервале углов 2.0° – $32^\circ 2\theta$ в воздушно-сухом состоянии, насыщенные этиленгликолем в эксикаторе при температуре 60°C в течение сут, и прогретые при 550°C в течение 2 ч. Затем было проведено компьютерное моделирование экспериментальных дифракционных картин, которые были получены от препаратов, насыщенных этиленгликолем. Моделирование дифракционных картин [Drits et al., 1997; Sakharov et al., 1999] выполнено с использованием программ Б.А. Сахарова и А.С. Наумова, основанных на математических алгоритмах [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov, Lanson, 2013].

В сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega с энергодисперсионной приставкой Aztec (ток 10 мкА, напряжение 30 кВ, диаметр пучка ~ 1 мкм) было проведено изучение формы индивидуальных частиц глинистых минералов в свежих сколах консолидированных образцов осадков и в ориентированных препаратах фракций <1 мкм. Химический состав глинистых минералов изучен на индивидуальных частицах в полированных шлифах и в ориентированных препаратах фракции <1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты петрографического изучения и гранулометрического анализа осадков

Изучение петрографических шлифов и гранулометрический анализ образцов осадков из скважины 1036A показали, что они представлены алевритовой глиной в образцах 4048 и 4050, причем в образце 4048 присутствует небольшое количество гравия (фракция >1 мм составляет $\sim 1\%$); песчанистой алевритовой глиной в образцах 4049 и 4051 с содержанием гравия ~ 11 и $\sim 22\%$ соответственно; глинистым алевритом в образце 4053 (табл. 1).

В шлифах осадков (образцы 4048 и 4050) наблюдается сеть тонких жилок (рис. 3а, 3б). В шлифах осадков (образцы 4049 и 4051) находятся жилки большей мощности (см. рис. 3в). В шлифе образца 4053 жилок нет. Большая часть поля шлифа занята новообразованным кварцем (см. рис. 3г).

Таким образом, можно допустить, что общей чертой осадков (образцы 4048, 4050 и 4049, 4051)

Таблица 1. Результаты гранулометрического анализа (%)

Образец	Глина	Алеврит	Песок	Гравий
Фракции	<0.001–0.01 мм	0.01–0.1 мм	0.1–1 мм	>1 мм
4048	60.87	36.17	1.77	1.19
4049	27.25	31.82	29.96	10.97
4050	53.88	39.26	6.86	—
4051	17.23	23.25	37.25	22.27
4053	41.12	51.28	7.6	

была их хорошая проницаемость для растворов, которая возникла в условиях спрединга благодаря сети трещин и которые позже были заполнены материалом и сохранились в виде жилок, состоящих в основном из ангидрита.

Результаты рентгенофазового анализа валового минерального состава осадков

Помимо глинистых минералов, в образцах 4048 и 4049 установлены плагиоклаз, КПШ, кварц, ангидрит; в образцах 4050 и 4051 – ангидрит, амфибол, пирит; в образце 4053 – анатаз, ангидрит, а также кварц. Присутствие во всех этих образцах ангидрита (сульфата кальция) может отражать участие морской воды в преобразовании осадков.

Качественная диагностика состава образцов по результатам анализа их дифракционных картин от ориентированных препаратов

Характерным признаком, указывающим на регулярное чередование слоев разных типов в структуре смешанослойных минералов, является наличие на дифракционной картине малоуглового сверхрефлекса, значение d_{AB} которого

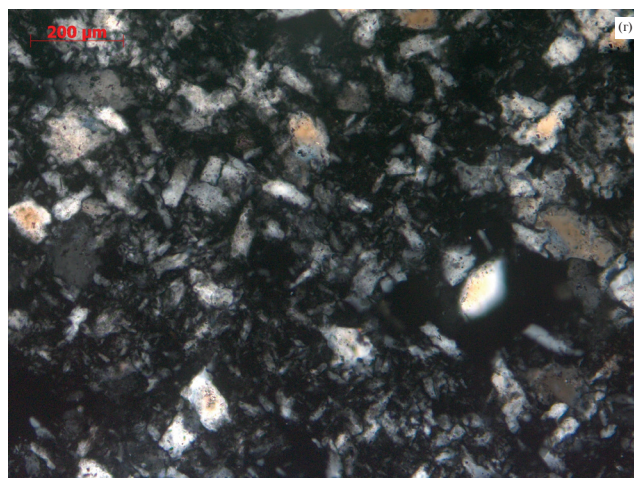
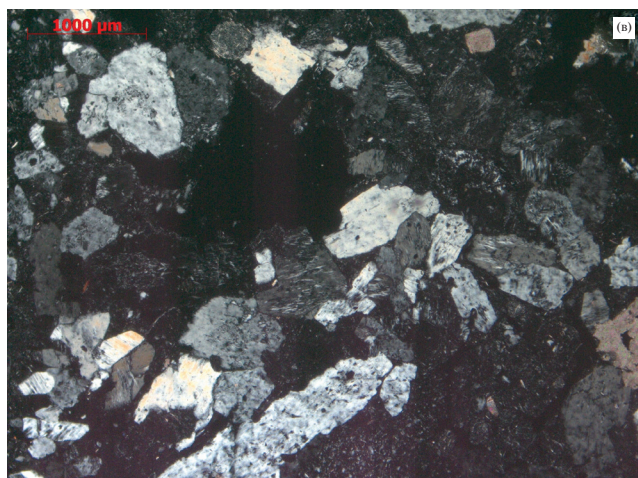
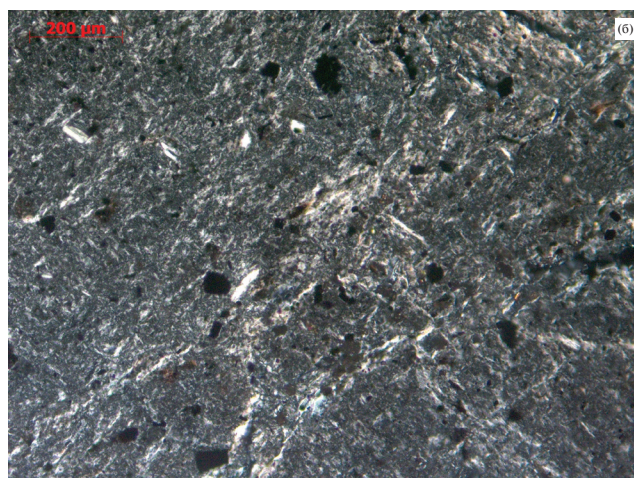


Рис. 3. Микрофотографии шлифов (параллельные николи) гидротермально измененных осадков из скважины 1036А. а – образец 4048; б – образец 4050; в – образец 4051; г – образец 4053.

определяется суммой высот $d_A + d_B$ слоев, образующих упорядоченную смешанослойную структуру АВАВ... Поскольку высота хлоритовых слоев обычно составляет ~ 14.2 Å и не меняется при насыщении этиленгликолем, а высота смектитовых слоев в воздушно-сухом состоянии в зависимости от типа обменных катионов в межслоях, Са, Mg, Na, равна ~ 15.0 , ~ 14.0 и ~ 12.5 Å соответственно, и ~ 17.0 Å с этиленгликолем, то значения d сверхрефлекса корренситовых минералов для двух этих состояний образца должны составлять ~ 27.0 – 29.0 и ~ 31.0 Å. Экспериментальные значения d этих сверхрефлексов часто могут быть выше указанных величин из-за того, что толщина кристаллитов (общее число слоев в кристаллах) достаточно мала [Дриц, Сахаров, 1976].

Дифрактограммы, полученные от ориентированных препаратов фракций <1 мкм в воздушно-сухом (черные линии) и насыщенном этиленгликолем (красные линии) состояниях (рис. 4) показывают, что такие малоугловые сверхрефлексы характерны для образцов 4048, 4049, 4050 и 4051. После прокаливания при $T = 550^\circ\text{C}$ дифрактограммы этих четырех образцов (рис. 5) также содержат малоугловые сверхрефлексы с $d \sim 22.5$ – 23.5 Å, что, очевидно, равно сумме высот $13.9 + 9.6$ Å, соответствующих прогретым хлоритовому и смектитовому компонентам смешанослойной структуры. Интенсивный рефлекс на порошковых дифрактограммах с $d = 1.538$ – 1.539 Å (см. рис. 4, врезки) указывает на триоктаэдрическую структуру минералов. Эти данные уже свидетельствуют о том, что указанные образцы представлены корренситоподобными минералами, а возможно и корренситами. Чтобы понять это, следует провести анализ целочисленности всех зарегистрированных позиций базальных отражений на экспериментальных дифрактограммах. При этом предпочтение следует отдать дифрактограммам образцов, насыщенных этиленгликолем, а не воздушно-сухих или прокаленных, поскольку такая обработка почти не зависит от влажности при проведении съемки, и поэтому не влияет на высоту и рассеивающую способность разбухающих смектитовых слоев. В табл. 2 приведены экспериментальные значения $d(00l)$ для образцов, насыщенных этиленгликолем, вычисленные для каждого $00l$ значения $d(001) = l \cdot d(001)$, а также $d(001)_{\text{ср}}$ и коэффициент вариации CV. Из табл. 2 видно, что только образец 4049, у которого CV = 0.58, удовлетворяет критерию С. Бейли для идентификации его как корренсита. Однако если обратить внимание на асимметричную форму отражений с $d \sim 7.7$ Å

(в сторону больших углов) и $d \sim 3.45$ Å (в сторону малых углов), а также почти непрерывное фоновое рассеяние между рефлексами с $d \sim 5.1$ и 4.45 Å для всех исследованных образцов, то очевидно, что эти дифракционные особенности не являются случайными и нуждаются в объяснении со структурных позиций. В отличие от рассмотренных выше дифрактограмм дифракционные картины образца 4053 при разных обработках не содержат малоуглового сверхрефлекса, но характеризуются нецелочисленной серией базальных отражений (см. рис. 4, 5, табл. 2). Поэтому для выявления структурных характеристик всех исследованных образцов наиболее эффективным является моделирование их экспериментальных дифракционных картин [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov et al., 1999; Sakharov, Lanson, 2013].

Следует отметить, что в составе всех образцов присутствуют небольшая примесь кварца и, за исключением образца 4050, следы слюдистого минерала.

Моделирование экспериментальных дифракционных картин смешанослойных минералов

Чтобы рассчитать дифракционную картину смешанослойного минерала, в модели необходимо задать типы чередующихся слоев, их общее число, структуру и вероятности, определяющие содержание и характер чередования в кристаллах. В двухкомпонентной модели с чередующимися слоями А и В, вероятности W_A и W_B определяют относительные концентрации слоев разных типов, поэтому $W_A + W_B = 1$. Если вероятность нахождения слоя А и В типа не зависит от соседних с ним слоев, то такая модель характеризуется фактором ближнего порядка $R = 0$, и параметров W_A и W_B достаточно для описания любой слоевой последовательности в такой структуре. В том случае, когда вероятность нахождения слоя какого-либо типа зависит от одного предшествующего ему слоя, то $R = 1$, и для описания слоевых последовательностей помимо вероятностей W_A и W_B необходимо задавать так называемые условные вероятности, P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , P_{BB} , определяющие способ чередования слоев, где P_{ij} – вероятность того, что слой типа j следует за слоем типа i в произвольном, но определенном направлении по нормали к слоям. При этом $P_{AA} + P_{AB} = 1$, $P_{BA} + P_{BB} = 1$ и $W_A P_{AB} = W_B P_{BA}$. Если $W_A > W_B$ и $P_{BB} = 0$, то в модели реализуется максимально возможная тенденция к их упорядоченному чередованию. Например, для $W_A = W_B = 0.5$ и $P_{BB} = 0$ модель

описывает строго упорядоченную смешанослойную структуру ABABAB... Если $W_A = P_{AA} = P_{BA}$ и $W_B = P_{AB} = P_{BB}$, то это означает, что вероятность нахождения слоя А и В не зависит от типов

предшествующих им слоев, и модель характеризуется фактором ближнего порядка $R = 0$. Следовательно, модели с $W_A > W_B$ и $0 < P_{BB} < W_B$ описывают структуры, в которых слои А и В чередуются

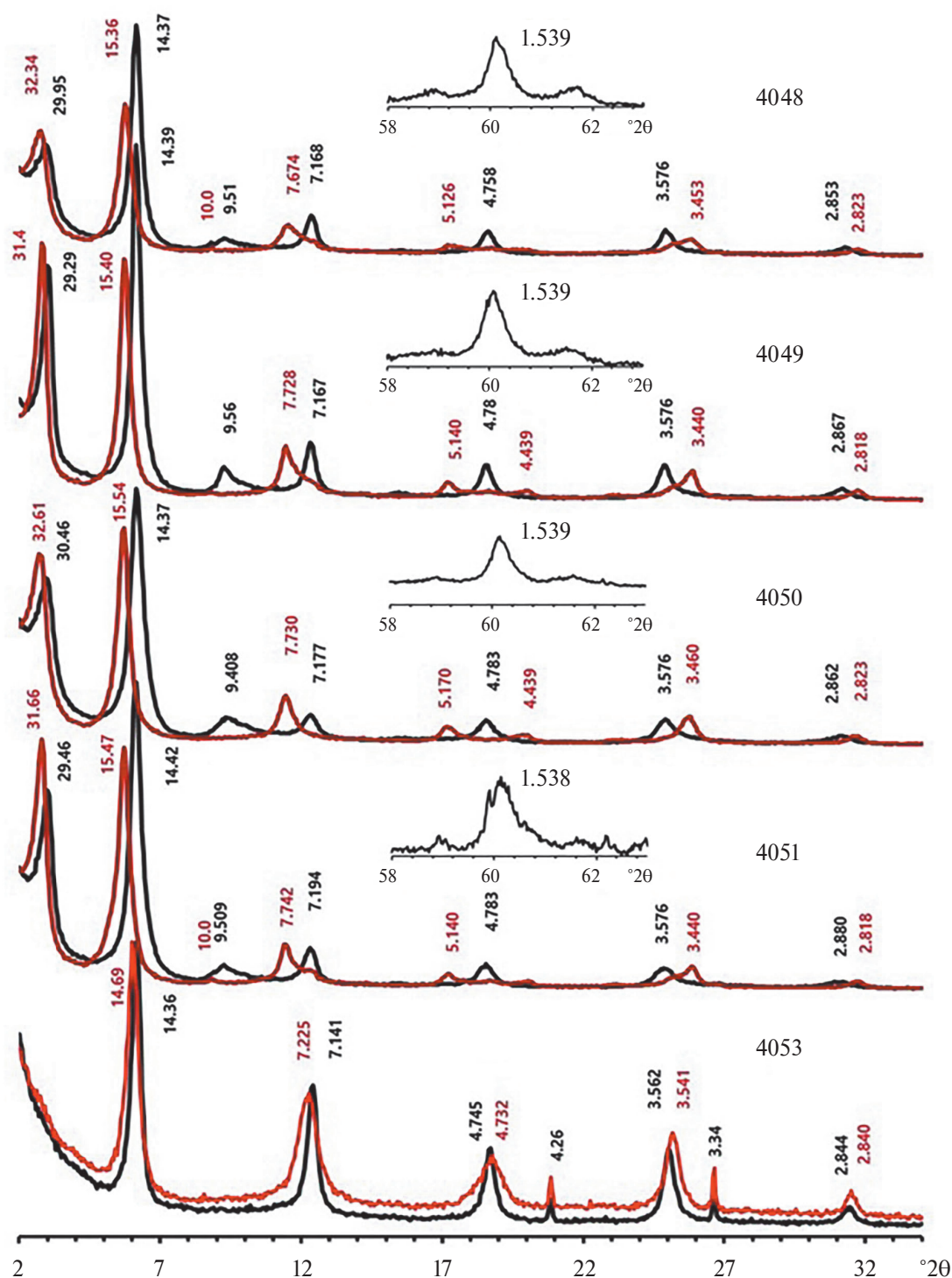


Рис. 4. Дифрактограммы, полученные от ориентированных препаратов фракций <1 мкм в воздушно-сухом (черные линии) и насыщенном этиленгликолем (красные линии) состояниях. На врезках показаны фрагменты порошковых дифрактограмм в области отражений 060.

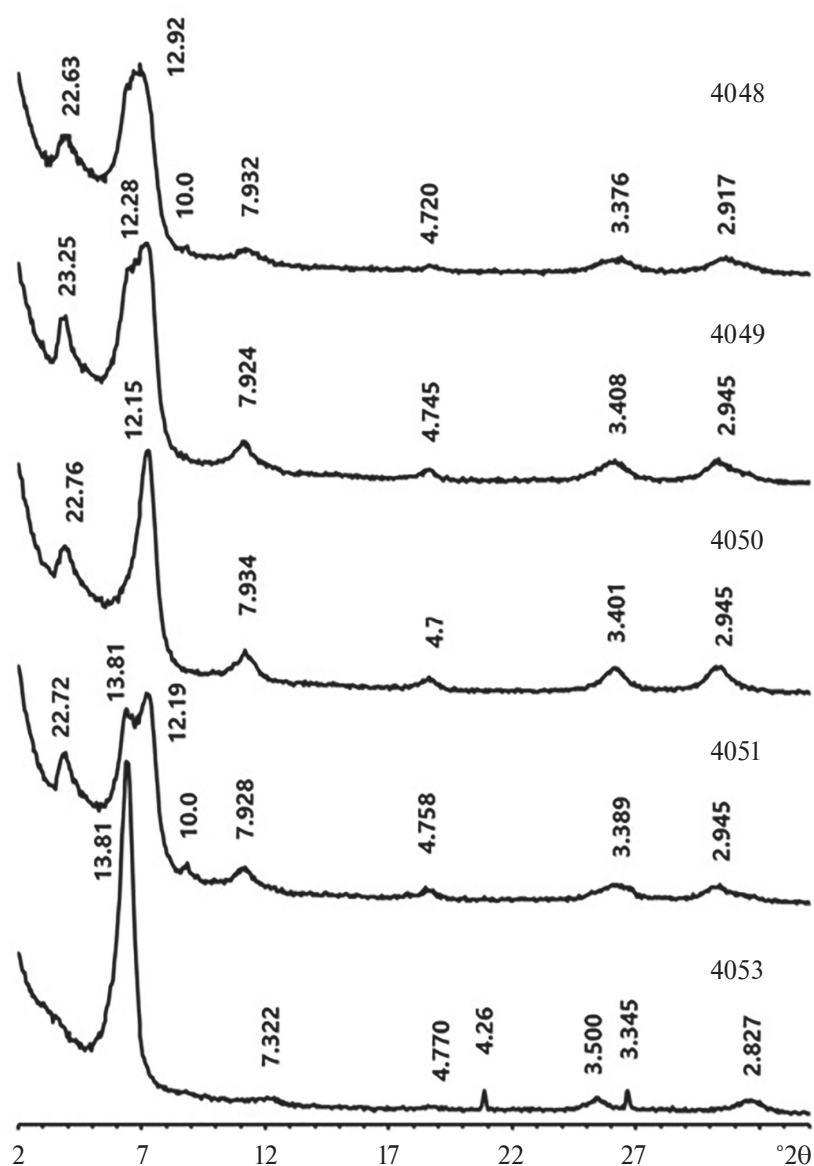


Рис. 5. Дифрактограммы, полученные от ориентированных препаратов фракций <1 мкм после прокаливании образцов при $T = 550^\circ\text{C}$.

от максимально возможной тенденции к порядку до полного беспорядка. В том случае, когда $W_B < P_{BB} < 1$ и $W_A < P_{AA} < 1$, модели описывают разную степень сегрегации слоев А и В типов. В предельном случае, при $P_{AA} = 1$ и $P_{BB} = 1$, модель представляет собой механическую смесь кристаллов, состоящих только из слоев А и только из слоев В (случай максимальной сегрегации слоев А и В). Легко показать, что для таких моделей независимыми являются только два вероятностных коэффициента, например, при $W_A > W_B$ независимыми можно выбрать W_B и P_{BB} , причем P_{BB} может принимать значения от 0 до 1.

В более сложных моделях число типов слоев может быть больше двух, а фактор ближнего порядка $R > 1$. В этих случаях необходимо вводить новые вероятностные коэффициенты. В частности, в двухкомпонентных моделях с $R = 2$ помимо приведенных выше вероятностных параметров надо задавать коэффициенты P_{ijk} , характеризующие вероятность найти слой типа k при условии, что он следует за парой слоев ij и т.д.

Процесс моделирования заключается в поиске оптимальной структурной модели, параметры которой должны быть оправданными со структурной и кристаллохимической точек зрения и при

Таблица 2. Значения межплоскостных расстояний $d(00l)$, $d(001)$, $d(001)_{\text{ср}}$ базальных рефлексов и коэффициента вариации CV [Bailey, 1982] для исследованных образцов в насыщенном этиленгликолем состоянии

Образец	4048		4049		4050		4051		4053	
	$d(00l)$ Å	$d(001)$ Å	$d(00l)$ Å	$d(001)$ Å	$d(00l)$ Å	$d(001)$ Å	$d(00l)$ Å	$d(001)$ Å	$d(00l)$ Å	$d(001)$ Å
001	32.340	32.340	31.400	31.400	32.610	32.610	31.660	31.660	14.690	14.690
002	15.360	30.720	15.400	30.800	15.540	31.080	15.470	30.940	7.225	14.450
003	—	—	—	—	—	—	—	—	4.732	14.196
004	7.673	30.692	7.728	30.912	7.730	30.920	7.742	30.968	3.534	14.136
005	—	—	6.237	31.185	6.259	31.295	6.198	30.990	2.840	14.200
006	5.140	30.840	5.140	30.840	5.164	30.984	5.140	30.840		
007	4.506	31.542	4.439	31.073	4.461	31.227	4.428	30.996		
008	—	—	3.858	30.864	3.834	30.672	3.859	30.872		
009	3.446	31.014	3.440	30.960	3.460	31.140	3.440	30.960		
0010	—	—	3.084	30.840	—	—	3.038	30.380		
0011	2.823	31.053	2.818	30.998	2.827	31.097	2.818	30.998		
$d(001)_{\text{ср}}$, Å	31.172		30.987		31.225		30.960		14.334	
CV	1.75		0.58		1.67		1.16		1.45	

этом обеспечивать максимально близкое соответствие рассчитанной и экспериментальной дифракционных картин.

Модели хлорит-сметит с упорядоченным чередованием слоев разных типов

Очевидно, что наиболее вероятными структурными моделями для исследуемых образцов, на дифрактограммах которых наблюдаются малоугловые сверхрефлексы, могут оказаться смешанослойные хлорит-сметиты с разной концентрацией хлоритовых и сметитовых слоев, чередующихся с той или иной тенденцией к порядку. В рамках этих моделей триоктаэдрическую структуру хлоритового и сметитового слоев задавали с помощью z -координат атомов с фиксированным составом анионного каркаса, тетраэдрических сеток, молекул этиленгликоля и обменных катионов в сметитовых межслоях [Moore, Reynolds, 1989]. Варьируемыми параметрами являлись содержания катионов Fe в составе 2 : 1 и 1 : 1 октаэдров и молекул H_2O в сметитовых межслоях. В процессе моделирования основное внимание обращалось на совпадение позиций, интенсивностей и профилей базальных отражений на рассчитанных дифракционных картинах, сравниваемых с экспериментальными. Поэтому, варьируя вероятностные параметры W_i и P_{ij} , высоты хлоритовых и сметитовых слоев, общее число слоев в кристаллах, а также состав октаэдров и сметитовых межслоев, добивались наилучшего совпадения дифракционных кривых, оценивая его величиной профильного фактора $R_p = \sum_i |I(\text{exp})_i - I(\text{cal})_i| / \sum_i I(\text{exp})_i$, где

$I(\text{exp})_i$ и $I(\text{cal})_i$ — экспериментальные и рассчитанные интенсивности при каждом i -ом значении дифракционного угла $2\theta_i$. Уменьшение фактора R_p достигалось также введением в модель так называемых микроискажений, связанных с небольшими вариациями высот хлоритовых и слюдистых слоев, задаваемыми в виде нормального распределения относительно их среднего значения [Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov, Lanson, 2013]. На рис. 6 показано сравнение расчетных и экспериментальных дифрактограмм для исследованных образцов, а в табл. 3 приведены полученные для них оптимальные структурные параметры рассматриваемой модели. Из рис. 6 можно видеть, что, несмотря на относительно близкое соответствие расчетных и экспериментальных позиций базальных рефлексов (за исключением малоуглового сверхрефлекса), некоторые их интенсивности и профили заметно различаются. Эти различия сравниваемых картин закономерно отражаются на значениях профильного фактора R_p , величина которого для образцов 4048–4051 составляет ~22–25%, а для образца 4053 равна ~16%. Очевидно, что такое качество совпадения дифракционных картин для образцов 4048–4051 не может достоверно отражать их реальную структуру. Однако все наши попытки улучшить качество моделирования дифракционных картин, добавляя в модель структуры еще один тип слоя — высокозарядный сметитовый (вермикулитовый), высота которого с молекулами этиленгликоля составляет 12.9–13.5 Å или повышая фактор ближнего порядка до $R = 2, 3$, не привели к снижению профильного фактора R_p ,

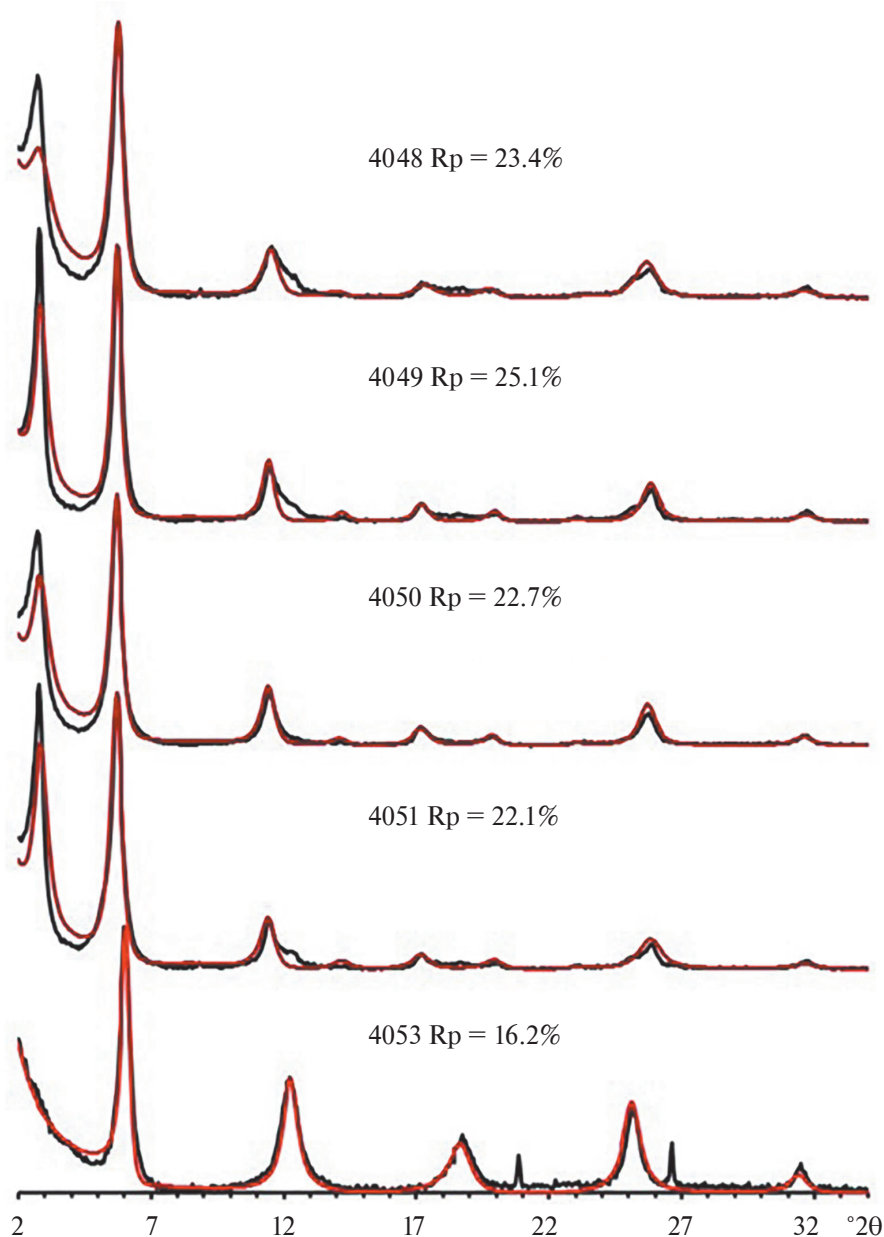


Рис. 6. Сравнение экспериментальных дифрактограмм (черные линии) с дифракционными картинами (красные линии), рассчитанными для моделей хлорит-сметит с упорядоченным чередованием слоев разных типов (структурные параметры моделей, см. табл. 3).

Rp — величина профильного фактора, характеризующая качество совпадения дифрактограмм.

а напротив еще больше увеличили его значения. Следовательно, реальная структура рассматриваемых смешанослойных минералов описывается принципиально иной моделью.

Модели, представляющие собой смесь хлорит-сметита с упорядоченным чередованием слоев разных типов и хлорита

Из рис. 6 видно, что наибольшие расхождения экспериментальных дифракционных картин,

сравниваемых с рассчитанными для моделей с упорядоченным чередованием хлоритовых и смектитовых слоев, касаются малоугловой области со сверхрефлексом и асимметричных отражений с $d \sim 7.7 \text{ \AA}$ (в сторону больших углов) и $d \sim 3.45 \text{ \AA}$ (в сторону малых углов). Возможно, что асимметрия указанных рефлексов связана с присутствием в составе образцов примеси хлорита в виде самостоятельной фазы. Поэтому новое моделирование дифракционных картин

Таблица 3. Результаты моделирования экспериментальных дифракционных картин исследуемых образцов для разных структурных моделей

Однофазная модель: хлорит-сметит						
хлорит-сметит	Образец	4048	4049	4050	4051	4053
	$h_{\text{хл}} (\text{\AA})$	14.20	14.15	14.20	14.15	14.25
	$h_{\text{см}} (\text{\AA})$	16.85	16.85	16.90	16.85	16.75
	$W_{\text{хл}} : W_{\text{см}}$	0.60 : 0.40	0.53 : 0.47	0.55 : 0.45	0.53 : 0.47	0.89 : 0.11
	$P_{\text{см,см}}$	0	0	0	0	0
	$N_{\text{ср}}$	7.5	8.5	7.5	7.5	12.5
	$[(\text{Mg,Al}) : \text{Fe}]_{2:1}$	5.0 : 1.0	5.0 : 1.0	5.0 : 1.0	5.0 : 1.0	5.0 : 1.0
	$[(\text{Mg,Al}) : \text{Fe}]_{0:1}$	5.7 : 0.3	4.9 : 1.1	5.3 : 0.7	5.1 : 0.9	5.5 : 0.5
	$\text{H}_2\text{O}_{\text{см}}$	0.2	0.2	0.5	0	0
	$\Delta_{\text{хл}} (\text{\AA})$	0.3	0.3	0.2	0.4	0.3
	$\Delta_{\text{см}} (\text{\AA})$	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5
	$\text{Rp}(\%)$	23.4	25.1	22.7	22.1	16.2
Двухфазная модель: хлорит-сметит + хлорит						
хлорит-сметит	$h_{\text{хл}} (\text{\AA})$	14.10	14.10	14.15	14.15	14.25
	$h_{\text{см}} (\text{\AA})$	16.80	16.85	16.90	16.85	16.75
	$W_{\text{хл}} : W_{\text{см}}$	0.53 : 0.47	0.50 : 0.50	0.54 : 0.46	0.51 : 0.49	0.88 : 0.12
	$P_{\text{см,см}}$	0	0	0	0	0
	$N_{\text{ср}}$	8.0	9.0	8.0	7.5	13.0
	$[(\text{Mg,Al}) : \text{Fe}]_{2:1}$	5.0 : 1.0	5.0 : 1.0	5.0 : 1.0	5.0 : 1.0	5.5 : 0.5
	$[(\text{Mg,Al}) : \text{Fe}]_{0:1}$	5.3 : 0.7	5.0 : 1.0	5.0 : 1.0	5.5 : 0.5	5.9 : 0.1
	$\text{H}_2\text{O}_{\text{см}}$	0.2	0.2	0	0.2	0.9
	$\Delta_{\text{хл}} (\text{\AA})$	0.2	0.25	0.2	0.4	0.3
	$\Delta_{\text{см}} (\text{\AA})$	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4
	$h_{\text{хл}} (\text{\AA})$	14.24	14.24	14.24	14.24	14.24
	$N_{\text{ср}}$	4	4	4	4	7
хлорит	$\text{Fe}_{2:1}$	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0
	$\text{Fe}_{0:1}$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	$\Delta_{\text{хл}} (\text{\AA})$	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	$C_{\text{хл-см}} : C_{\text{хл}} (\%)$	74 : 26	81 : 19	83 : 17	80 : 20	95 : 5
	$\text{Rp}(\%)$	20.7	23.8	20.8	21.1	17.2
Однофазная модель: хлорит-корренсит						
хлорит-корренсит	$h_{\text{хл}} (\text{\AA})$	14.22	14.22	14.22	14.20	14.23
	$h_{\text{кор}} (\text{\AA})$	31.0	31.05	31.17	31.15	31.20
	$W_{\text{хл}} : W_{\text{кор}}$	0.60 : 0.40	0.52 : 0.48	0.50 : 0.50	0.53 : 0.47	0.885 : 0.115
	$P_{\text{кор, кор}}$	0.75	0.80	0.80	0.80	0.22
	$N_{\text{ср}}$	6	5	5	6	10.9
	$[(\text{Mg,Al}) : \text{Fe}]_{2:1}$	5.0 : 1.0	5.0 : 1.0	5.0 : 1.0	6.0 : 0	5.0 : 1.0
	$[(\text{Mg,Al}) : \text{Fe}]_{0:1}$	5.7 : 0.3	5.3 : 0.7	5.0 : 1.0	6.0 : 0	5.5 : 0.5
	$\text{H}_2\text{O}_{\text{см}}$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	$\Delta_{\text{хл}} (\text{\AA})$	0.5	0.5	0.5	0.7	0.4
	$\Delta_{\text{кор}} (\text{\AA})$	0.5	0.5	0.5	0.7	0.5
	$\text{Rp}(\%)$	5.2	7.9	6.9	9.6	7.6
	Sg	0.58	0.62	0.60	0.62	0.12

Примечание. $h_{\text{хл}}$, $h_{\text{см}}$, $h_{\text{кор}}$ — высота хлоритового, смектитового и корренситового слоя, соответственно; $W_{\text{хл}}$, $W_{\text{см}}$, $W_{\text{кор}}$ — содержание в смешанослойной структуре хлоритовых, смектитовых и корренситовых слоев, соответственно; $P_{\text{см,см}}$, $P_{\text{кор,кор}}$ — условные вероятности обнаружить в смешанослойной структуре хлоритовые и корренситовые слои, следующие за хлоритовыми и корренситовыми слоями, соответственно; $N_{\text{ср}}$ — среднее число слоев в кристаллах; $[(\text{Mg,Al}) : \text{Fe}]_{2:1}$, $[(\text{Mg,Al}) : \text{Fe}]_{0:1}$ — содержание в формульных единицах катионов (Mg,Al) и Fe в октаэдрах 2 : 1 и 0 : 1 хлоритовых, смектитовых и корренситовых слоев; $\text{H}_2\text{O}_{\text{см}}$ — содержание в формульных единицах молекул воды в смектитовых межслоях; $\Delta_{\text{хл}}$, $\Delta_{\text{см}}$, $\Delta_{\text{кор}}$ — величина дисперсии в функции нормального распределения, описывающей вариации толщин хлоритовых, смектитовых и корренситовых слоев, соответственно; $C_{\text{хл-см}} : C_{\text{хл}}$ — содержание хлорит-сметита и хлорита в образце; Rp — профильный фактор, характеризующий степень соответствия экспериментальной и рассчитанной дифракционных картин [Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov, Lanson, 2013].

исследуемых образцов было проведено для модели, представляющей собой смесь упорядоченного хлорит-сметита и хлорита (рис. 7, см. табл. 3). В рамках этой модели совпадение экспериментальных и расчетных дифрактограмм визуально заметно улучшилось для асимметричных рефлексов, но осталось плохим в малоугловой области. Для каждого образца это подтверждается значением профильного фактора R_p , величина которого немного снизилась по сравнению с предыдущей моделью, но в целом осталась на таком же уровне (см. табл. 3).

Модели хлорит-корренсит с тенденцией к сегрегации в чередовании слоев разных типов

В рассмотренных выше двух структурных моделях можно видеть, что содержание хлоритовых слоев в смешанослойной хлорит-сметитовой фазе всегда превышает содержание сметитовых слоев или равно ему, $W_{xl} \geq W_{см}$, а распределение сметитовых слоев в кристаллах не допускает их совместной встречаемости, то есть $P_{см,см} = 0$ (см. табл. 3). В таком случае можно предположить, что исследуемые образцы являются смешанослойными образованиями, в структуре которых раздельно сосуществуют хлоритовые и корренситовые слои, где последние объединяют сметитовый и хлоритовый слои в один слой. Иными словами, корренситовые слои можно рассматривать, как самостоятельные, образованные парой 2 : 1 пакетов и двумя межслоевыми промежутками — бруситового и сметитового типа. Чередование таких sdвоенных слоев будет описывать регулярную структуру корренсита так же, например, как структуру хлорита можно представить упорядоченным чередованием тальковых и бруситовых слоев.

Моделирование дифрактограмм образцов 4048–4051 в рамках этой модели показало, что совпадение расчетных и экспериментальных дифракционных картин резко улучшилось (рис. 8), а значения профильного фактора R_p снизились на ~10–15% по сравнению с таковыми для двух предыдущих моделей. Анализируя полученные вероятностные параметры моделей хлорит-корренсит (см. табл. 3), можно видеть, что соотношение хлоритовых и корренситовых слоев меняется в незначительных пределах от 0.50 : 0.50 до 0.60 : 0.40. Кроме того хлоритовые и корренситовые слои чередуются с тенденцией к сегрегации, поскольку для каждого образца $P_{кор,кор} > W_{кор}$. Согласно [Cesari et al., 1965], степень сегрегации слоев в двухкомпонентной (А и В) смешанослойной структуре определяется формулой

$Sg = 1 - (1 - P_{BB}) / (1 - W_B)$, причем значения Sg меняются от 1 при $P_{BB} = 1$ (максимальная степень сегрегации) до 0 при $P_{BB} = W_B$ (полный беспорядок в чередовании слоев А и В). Для рассматриваемых образцов $Sg = 0.58–0.62$ (см. табл. 3) указывает на относительно высокую степень сегрегации хлоритовых и корренситовых слоев в их структуре. Следует также отметить, что все хлорит-корренситы из данной группы образцов характеризуются практически одинаковым размером кристаллитов (или так называемых областей когерентного рассеяния), задаваемым в модели смешанослойной структуры средним числом слоев $N_{ср}$, равным 5 или 6 (см. табл. 3).

Образец 4053 тоже оказался смешанослойным хлорит-корренситом ($R_p = 7.6\%$, см. рис. 8, табл. 3), но в отличие от предыдущих образцов со значительно более высоким содержанием хлоритовых слоев, $W_{xl} : W_{кор} = 0.885 : 0.115$, и более низкой степенью их сегрегации $Sg = 0.12$. При этом среднее число слоев в кристаллитах у данного образца, $N_{ср} = 11$, почти в два раза выше, чем у образцов 4048 – 4051 (см. табл. 3). Однако, если рассчитать среднюю толщину кристаллитов в ангстремах: $T_{ср} = N_{ср}(W_{xl} h_{xl} + W_{кор} h_{кор})$, где h_{xl} и $h_{кор}$ — высоты хлоритового и корренситового слоев, то она равна 174 Å для образца 4053, а для образцов 4048–4051 составляет 111–132 Å. Это показывает, что разница в истинных размерах кристаллитов для сравниваемых образцов существенно ниже, чем казалось вначале для величин $N_{ср}$.

Таким образом, моделирование экспериментальных дифракционных картин однозначно показывает, что в изученных смешанослойных образованиях корренситовые слои выступают в качестве самостоятельной структурной единицы наравне с хлоритовыми слоями. Иными словами, сметитовые и хлоритовые слои в корренситовой составляющей исследованных смешанослойных структур не являются независимыми. Возможно, многие образцы, диагностированные в литературе как смешанослойные хлорит-сметиты с той или иной степенью структурной упорядоченности, на самом деле являются смешанослойными минералами хлорит-корренсит. Эти результаты также полностью подтверждают вывод Д. Бофора с соавторами [Beaufort et al., 1997] о том, что корренсит следует рассматривать, как истинную термодинамическую фазу.

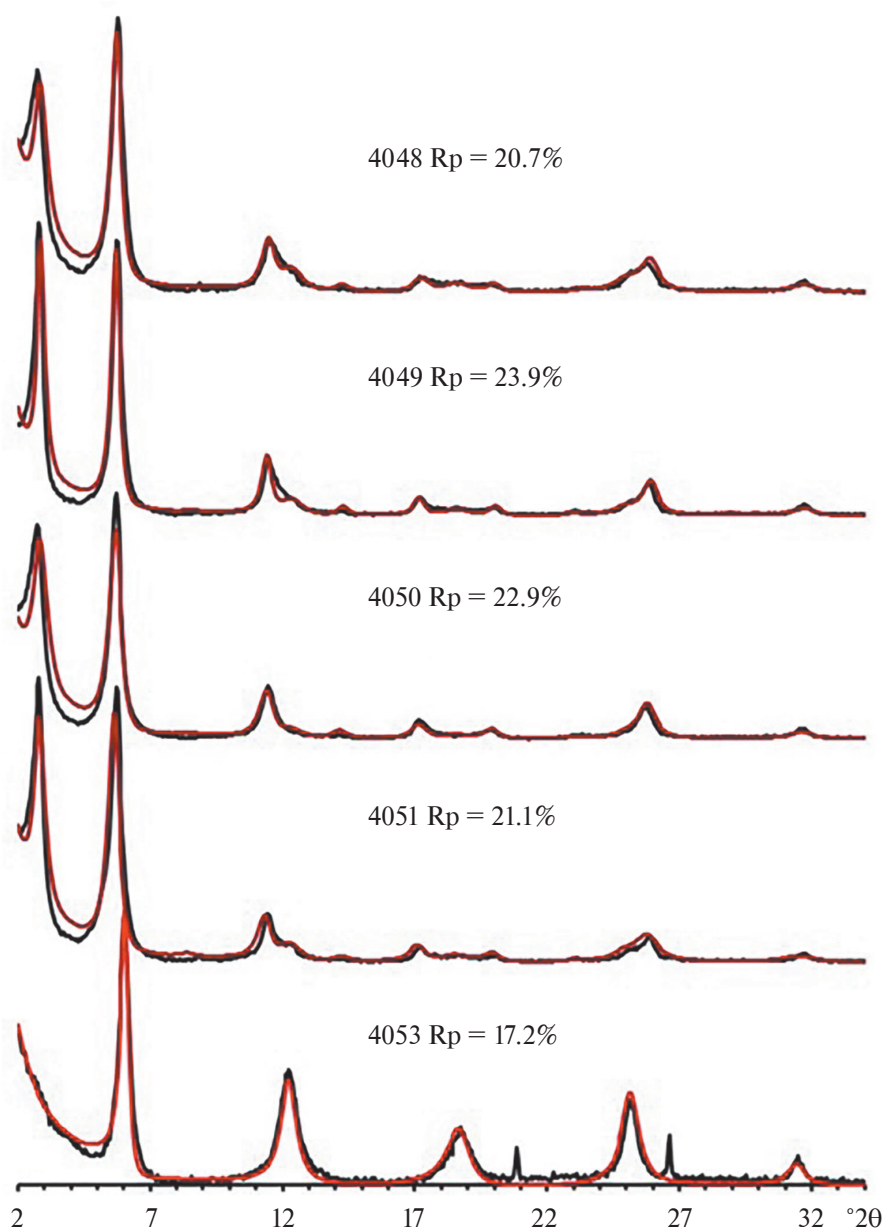


Рис. 7. Сравнение экспериментальных дифрактограмм (черные линии) с дифракционными картинками (красные линии), рассчитанными для моделей, представляющих собой смесь хлорит-сметита с упорядоченным чередованием слоев разных типов и хлорита (структурные параметры моделей, см. табл. 3). R_p — величина профильного фактора, характеризующая качество совпадения дифрактограмм.

Результаты изучения морфологии частиц в сканирующем микроскопе

Исходные терригенные неизменные осадки из референтной скважины 855А (образец 2859) состоят из хаотично расположенных обломков пород и минералов, а также из бесформенных пластинок глинистых минералов (рис. 9а). В отличие от последних форма частиц новообразованных смешанослойных хлорит-корренситов в гидротермально измененных осадках из

скв. 1036А (образцы 4048 и 4053) совершенно другая, не похожая на форму частиц терригенных глинистых минералов (см. рис. 9б, 9в). Кроме того, в терригенных неизменных осадках из референтной скв. 855А нет таких хорошо ограниченных кристаллов кварца, какие встречены в обр. 4053 из гидротермально измененных осадков скв. 1036А (см. рис. 9в).

Смешанослойный хлорит-корренсит с соотношением хлоритовых и корренситовых слоев

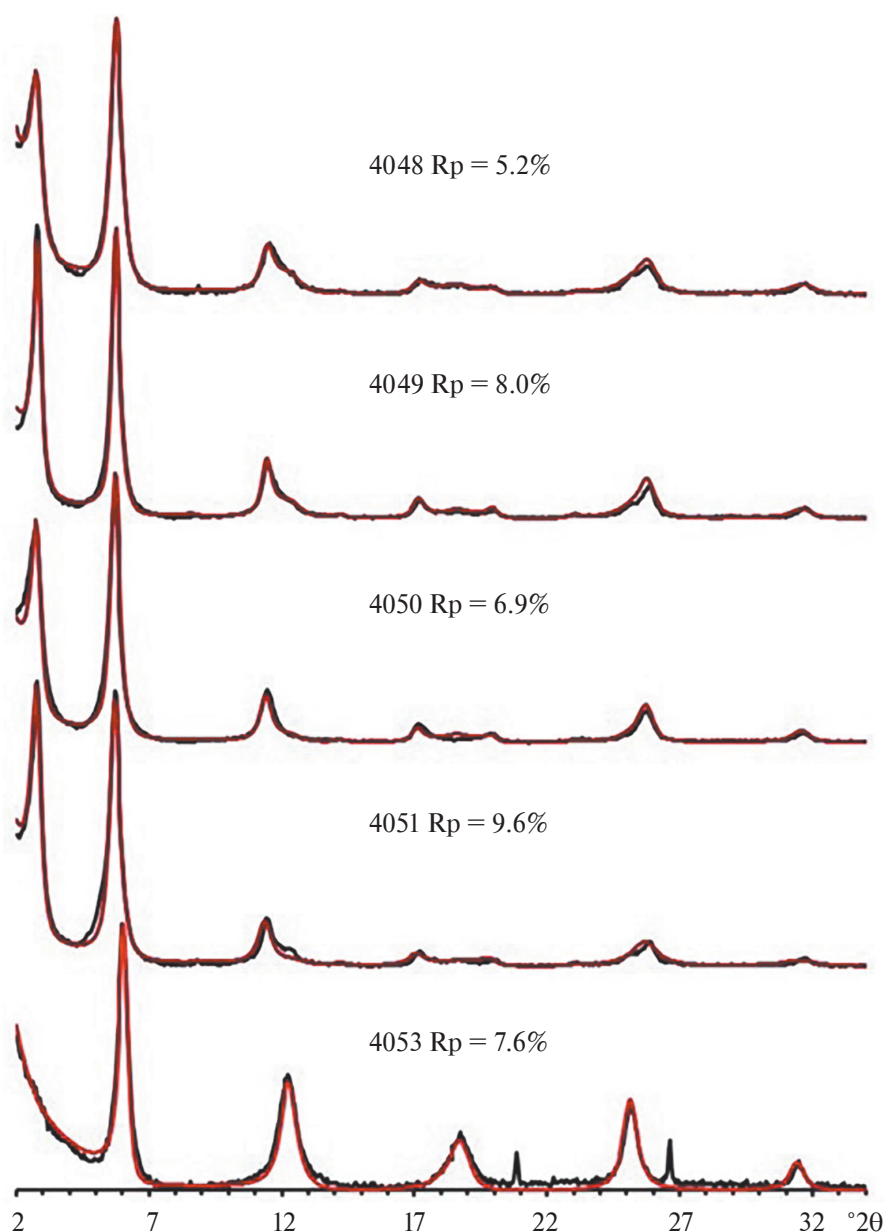


Рис. 8. Сравнение экспериментальных дифрактограмм (черные линии) с дифракционными картинками (красные линии), рассчитанными для моделей хлорит-корренсит с тенденцией к сегрегации в чередовании слоев разных типов (структурные параметры моделей, см. табл. 3).

Rp — величина профильного фактора, характеризующая качество совпадения дифрактограмм.

0.89 : 0.11 (обр. 4053) характеризуются плоскими чешуйками с ровными краями (см. рис. 9в), в то время как хлорит-корренсит с соотношением хлоритовых и корренситовых слоев $\sim 0.5 : 0.5$ (обр. 4048) представлен искривленными пластинками с неровными краями (см. рис. 9б). Возможно, что более высокое содержание смектитовых межслоев в обр. 4048, по сравнению с обр. 4053, приводит к значительному искривлению частиц за счет разницы

в параметрах a и b тетраэдрических сеток, примыкающих к смектитовому и бруситовому межслоям, имеющих разное замещение Si на Al.

Кристаллохимические особенности смешанослойных хлорит-корренситов

Чтобы выявить кристаллохимические особенности смешанослойных хлорит-корренситов, для трех образцов 4048, 4049 и 4053 были

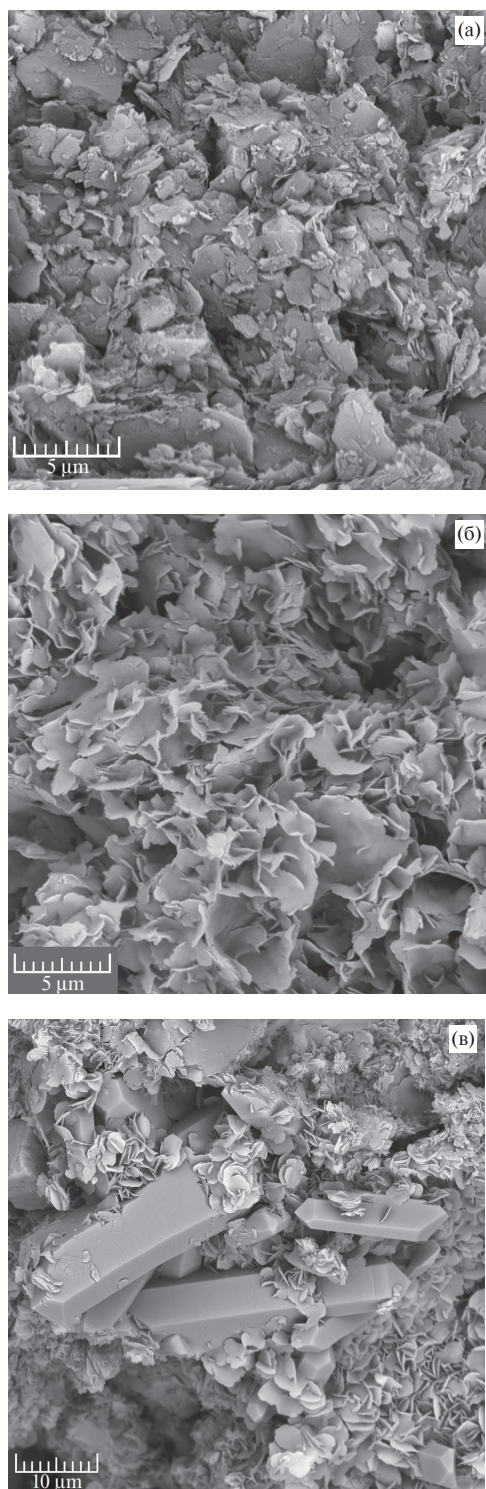


Рис. 9. Микрофотографии свежих сколов образцов осадков.

а — исходные терригенные неизмененные осадки из референтной скважины 855А, образец 2859; б, в — гидротермально измененные осадки из скважины 1036А, образцы 4048 и 4053 соответственно; образец 4048 (б) содержит хлорит-корренсит с $W_x : W_k = 0.6 : 0.4$; образец 4053 (в) содержит хлорит-корренсит с $W_x : W_k = 0.89 : 0.11$ и кристаллы кварца.

приготовлены ориентированные препараты из фракции <1 мкм, которые анализировались в сканирующем микроскопе, снабженном микрозондовой приставкой. В табл. 4 приведены усредненные данные о химическом составе смешанослойных хлорит-корренситов, полученные по результатам более 50 микроанализов индивидуальных частиц и рассчитанные на 100%.

Структурная формула корренсита, $(Ca Na)_x (R_{9-y}^{2+} R_y^{3+}) (Si_{8-(x+y)} Al_{(x+y)}) O_{20} (OH)_{10} nH_2O$, может быть представлена, как сумма двух формул — триоктаэдрического хлорита, $(R_{6-y}^{2+} R_y^{3+}) (Si_{4-y} Al_y) O_{10} (OH)_8$ и смектита $(Ca Na)_x R_3^{2+} (Si_{4-x} Al_x) O_{10} (OH)_2$, где R^{2+} и R^{3+} двухвалентные, Mg, Fe^{2+} , и трехвалентные, Al, Fe^{3+} , катионы, заселяющие октаэдры 2 : 1 слоев и бруситовые сетки структуры [Дриц и др., 2011]. В случае смешанослойных хлорит-корренситов необходимо подсчитать концентрации хлоритовых и смектитовых слоев для каждого образца, принимая во внимание, что корренситовые слои наполовину состоят из хлоритовых слоев. При известном соотношении $W_{xl} : W_{кор}$ концентрация хлоритовых слоев равна $C_{xl} = (W_{xl} + W_{кор}) / (W_{xl} + 2W_{кор})$, а смектитовых $C_{см} = W_{кор} / (W_{xl} + 2W_{кор})$. Для обр. 4048, 4049 и 4053 с $W_{xl} : W_{кор}$, равными 0.60 : 0.40, 0.52 : 0.48 и 0.885 : 0.115 (см. табл. 3), соотношения $C_{xl} : C_{см}$ принимают значения 0.714 : 0.286, 0.676 : 0.324 и 0.90 : 0.10 соответственно. Тогда легко подсчитать усредненный анионный состав смешанослойных хлорит-корренситов, $C_{xl}[O_{10}(OH)_8] + C_{см}[O_{10}(OH)_2]$, который в образцах 4048, 4049 и 4053 будет равен $O_{10}(OH)_{6.29}$, $O_{10}(OH)_{6.05}$, $O_{10}(OH)_{7.38}$.

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, в исследуемых образцах кроме смешанослойных хлорит-корренситов имеется примесь кварца, которую необходимо учесть при расчете кристаллохимических формул.

Принимая во внимание результаты моделирования этих минералов, показывающие, что в октаэдрах 2 : 1 пакетов и 0 : 1 сетках их структуры нет вакантных позиций (см. табл. 3), из

Таблица 4. Химический состав (%) смешанослойных хлорит-корренситов по усредненным данным микроанализов ($n > 50$) индивидуальных частиц

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O
4048	43.08	20.99	6.94	27.88	0.48	0.05
4049	43.08	18.81	8.72	28.27	0.63	0.00
4053	50.36	19.72	6.20	23.08	0.41	0.00

химических анализов образцов 4048, 4049 и 4053 вычиталось такое количество SiO_2 (9.80, 7.05 и 26.60% соответственно), которое обеспечивало строго триоктаэдрическую сумму катионов всех октаэдров. В табл. 5 приводятся общие кристаллохимические формулы хлорит-корренситов исследуемых образцов. Сравнивая их друг с другом, видим, что они схожи по относительному содержанию катионов в одинаковых структурных позициях, несмотря на контрастное соотношение хлоритовых и корренситовых слоев в образцах 4048, 4049 по отношению к образцу 4053. Более того они характеризуются самым высоким содержанием катионов Si и Mg по отношению к другим катионам и близким отношением $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$, равным 0.14, 0.17 и 0.15 для образцов 4048, 4049 и 4053 соответственно. Это может свидетельствовать о том, что формирование этих минералов определялось главным образом одинаковым составом гидротермального флюида и исходного вещества, по которому, по-видимому, происходил синтез хлорит-корренситов. Действительно, как было показано [Курносов и др. 2024], состав исходных терригенных осадков, вскрытых скважиной ODP 1036A по всей ее глубине (36.5 м), до воздействия на них гидротермального источника был достаточно однородным.

Чтобы представить составы индивидуальных типов слоев в структуре хлорит-корренсита, требуется разделить общую кристаллохимическую формулу этого минерала на формулы их хлоритового и корренситового компонентов, предварительно сделав несколько допущений [Дриц и др., 2011]. Предположим, что хлоритовые слои и хлоритовая компонента корренситовых слоев в смешанослойной структуре имеют одинаковый состав, а положительный заряд смектитовых межслоев (с катионами Ca и Na) компенсируется отрицательным зарядом примыкающих к ним тетраэдрических сеток. Кроме того, пусть октаэдрические катионы Al располагаются только в бруситовых сетках, а соотношение катионов Mg и Fe^{2+} в октаэдрах 2 : 1 слоев для обоих компонентов смешанослойной структуры совпадает с их соотношением в общей кристаллохимической формуле. Зная содержание катионов Ca и Na в общей кристаллохимической формуле и концентрацию смектитовых слоев в смешанослойной структуре, легко определить степень замещения Si на Al в тетраэдрах смектитовых слоев, и, как следствие этого, состав тетраэдров хлоритовых слоев. Для каждого образца в табл. 5 приведены рассчитанные средние кристаллохимические формулы

для хлоритового и корренситового компонентов, а также состав их тетраэдров и октаэдров в 2 : 1 пакетах и 0 : 1 сетках. Если сравнивать между собой средние формулы хлоритового компонента трех образцов, или состав их тетраэдров и октаэдров, то видно, что они очень близки. Такое же сравнение для корренситовой составляющей показывает, что ее хлоритовая часть, согласно сделанным допущениям, одинакова с составом хлоритового компонента в смешанослойной структуре и поэтому также близка у всех трех образцов (см. табл. 5). Однако смектитовая часть заметно различается по замещению Si на Al в тетраэдрах и соответственно по составу смектитовых межслоев. Если для образцов 4048 и 4049 состав тетраэдров Si : Al составляет 3.66 : 0.34 и 3.63 : 0.37 ф.е. (формульных единиц), что соответствует низкозарядным смектитам, то для образца 4053 соотношение Si : Al, равное 3.02 : 0.98 ф.е. указывает на высокозарядный смектит или вермикулит. Следовательно, образцы 4048 и 4049 отличаются от образца 4053 не только разным содержанием хлоритового компонента в смешанослойной структуре хлорит-корренсит (см. табл. 3), но и типом разбухающих слоев — низкозарядных смектитовых у образцов 4048, 4049 и высокозарядных смектитовых (вермикулитовых) у образца 4053.

Д. Бофорт и А. Менье [Beaufort, Meunier, 1994], обсуждая структуру корренсита, пришли к выводу, что модель с асимметричными зарядами тетраэдрических сеток в 2 : 1 слоях, предложенная [Shau et al., 1990], противоречит кристаллографическим ограничениям, которые связывают увеличение параметра b структуры с увеличением тетраэдрического заряда [Suquet et al., 1981]. Их модель корренсита предполагает, что 2 : 1 слои имеют одинаковое замещение Si на Al в тетраэдрических сетках, как это обычно бывает в структуре простых слоистых силикатов. На рис. 10а, 10б показаны схемы возможных моделей корренситовых и хлоритовых компонентов в смешанослойном минерале хлорит-корренсит (образец 4048), в которых: а) корренситовая составляющая имеет асимметричное распределение Si и Al в тетраэдрических сетках 2 : 1 слоев и б) оба компонента имеют одинаковое замещение Si на Al в тетраэдрах. Следует отметить, что в “асимметричной” модели локальная компенсация положительного октаэдрического заряда в бруситовых 0 : 1 сетках и в смектитовых межслоях осуществляется исключительно за счет замещений Si на Al в ближайших к ним тетраэдрических сетках, поскольку октаэдры 2 : 1 пакетов не содержат трехвалентных катионов и потому

Таблица 5. Общие кристаллохимические формулы хлорит-корренситов и состав их индивидуальных слоев и сеток

Образец		Смектитовый межслой		Тетраэдры		Октаэдры			Анионы		
		Ca	Na	Si	Al(IV)	Al(VI)	Mg	Fe	Σ	O	ОН
4048	Общая формула	0.04	0.01	2.88	1.12	1.02	3.62	0.50	5.14	10.00	6.29
	Корренситовый слой	0.16	0.03	6.23	1.77	1.43	6.65	0.92	9.00	20.00	10.00
	2 : 1 слой			3.66	0.34	0.00	5.27	0.73	6.00		
	0 : 1 сетка			2.57	1.43						
	Хлоритовый слой			2.57	1.43	1.43	4.02	0.56	6.00	10.00	8.00
	2 : 1 слой					0.00	2.64	0.36	3.00		
	0 : 1 сетка					1.43	1.38	0.19	3.00		
4049	Общая формула	0.06	0.00	3.02	0.98	0.87	3.55	0.61	5.03	10	6.05
	Корренситовый слой	0.18	0.00	6.37	1.63	1.26	6.61	1.13	9.00	20.00	10.00
	2 : 1 слой			3.63	0.37	0.00	5.12	0.88	6.00		
	0 : 1 сетка			2.74	1.26						
	Хлоритовый слой			2.74	1.26	1.26	4.05	0.69	6.00	10.00	8.00
	2 : 1 слой					0.00	2.56	0.44	3.00		
	0 : 1 сетка					1.26	1.48	0.25	2.99		
4053	Общая формула	0.05	0.00	2.65	1.35	1.25	3.87	0.58	5.69	10.00	7.38
	Корренситовый слой	0.49	0.00	5.64	2.36	1.38	6.63	0.99	9.00	20.00	10.00
	2 : 1 слой			3.02	0.98	0.00	5.22	0.78	6.00		
	0 : 1 сетка			2.62	1.38						
	Хлоритовый слой			2.62	1.38	1.38	4.02	0.60	6.00	10.00	8.00
	2 : 1 слой					0.00	2.61	0.39	3.00		
	0 : 1 сетка					1.38	1.41	0.21	3.00		

Примечание. При расчете кристаллохимических формул предполагалось, что все катионы Fe являются двухвалентными.

являются электро-нейтральными (см. рис. 10а). В “симметричной” модели отрицательный заряд в тетраэдрических сетках, примыкающих к бруситовым сеткам, полностью нейтрализует их положительный заряд, в то время как заряд

в тетраэдрических сетках, примыкающих к смектитовым межслоям, перераспределяется так, чтобы компенсировать положительный заряд в октаэдрах их 2 : 1 пакетов и в смектитовых межслоях (см. рис. 10б).

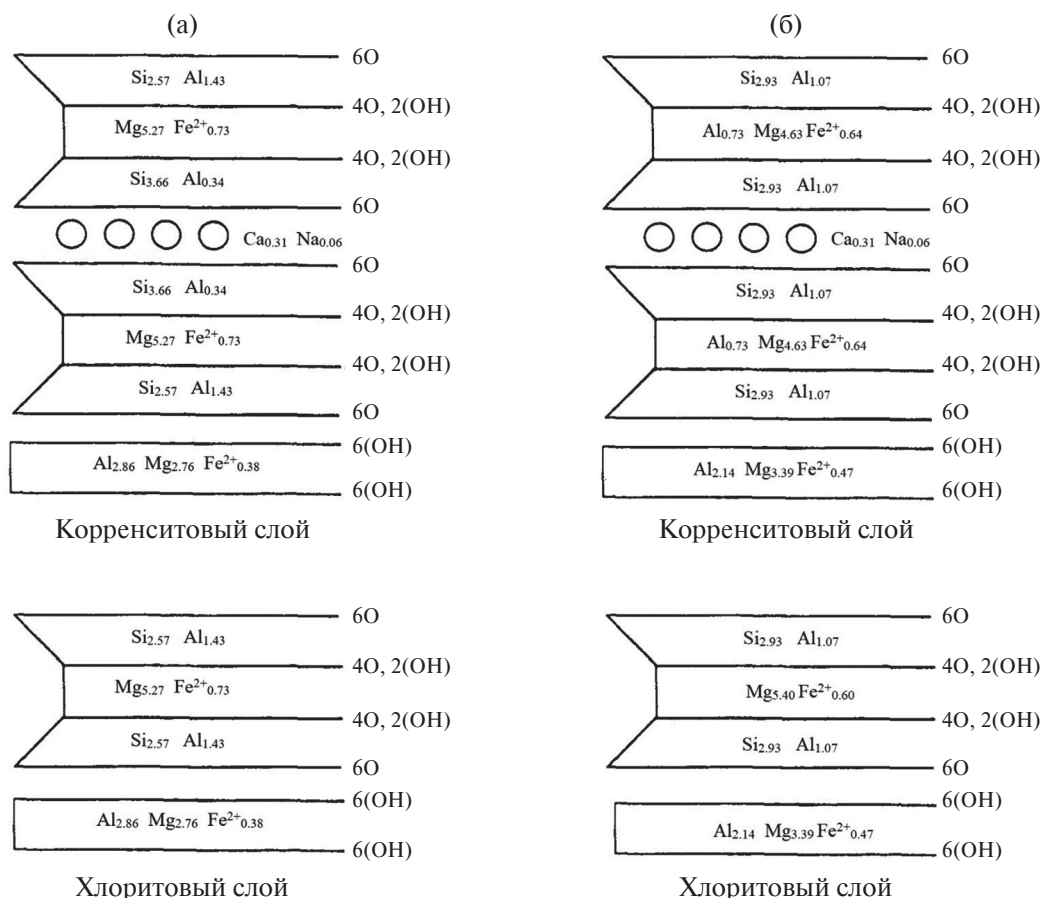


Рис. 10. Схематическое изображение структурных моделей хлоритовых и корренситовых слоев в смешанослойных минералах хлорит-корренсит, показывающее возможное распределение катионов (на основе структурной формулы образца 4048).

а — модель, в которой тетраэдрические сетки 2 : 1 корренситовых слоев имеют разное замещение Si на Al в зависимости от того примыкает ли к ним бруситовая сетка или смектитовый межслой; б — модель с одинаковым замещением Si на Al в тетраэдрах 2 : 1 корренситовых слоев.

ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм образования смешанослойных минералов хлорит-корренсит в гидротермально измененных океанических осадках

Одним из важных вопросов является механизм образования смешанослойных минералов хлорит-корренсит в рассматриваемых осадках, подвергшихся воздействию гидротермальных растворов. Очевидно, можно предположить два возможных пути формирования корренситоподобной фазы, в отношении реализации которых имеются как сильные, так и слабые аргументы.

Первый механизм, предложенный в работе [Дриц и др., 2011], предполагает, что вначале формируются истинные корренситы с регулярной структурой, образованной периодической структурной единицей, состоящей из

пары 2 : 1 слоев с двумя межслоями смектитового и бруситового типов (см. рис. 10). Вполне вероятно, что под действием гидротермального раствора и относительно высокой температуры исходные терригенные глинистые минералы в этих осадках, представленные диоктаэдрическим смектитом, иллитом, неупорядоченным смешанослойным смектит-иллитом и триоктаэдрическим хлоритом [Курносов и др., 2024], полностью растворялись и синтезировался корренсит. На следующем этапе гидротермального преобразования осадков некоторые случайно расположенные смектитовые межслои в структуре корренсита постепенно хлоритизируются, то есть их обменные катионы и молекулы воды замещаются бруситовыми сетками. В результате такого процесса отдельные смектитовые межслои, преобразованные в бруситовую сетку, будут создавать в исходной структуре

корренсита последовательность из трех и более подряд встречающихся хлоритовых слоев, что быстро приведет к сегрегационной модели смешанослойного минерала хлорит-корренсит с $W_{\text{хл}} \geq W_{\text{кор}}$.

Однако время накопления осадков не совпадает со временем активизации гидротермальных процессов, которая могла начаться совсем недавно, и следующий этап гидротермального преобразования в изучаемых осадках, в результате которого корренситы могли быть трансформированы в хлорит-корренситы согласно вышеизложенному механизму, еще не наступил. Более того близкое соотношение хлоритовых и корренситовых слоев в структуре смешанослойных хлорит-корренситов образцов 4048–4051 ($W_{\text{хл}} : W_{\text{кор}} = 0.5 : 0.5 - 0.6 : 0.4$) и резко отличное в образце 4053 ($W_{\text{хл}} : W_{\text{кор}} = 0.9 : 0.1$), указывает на то, что существуют и другие факторы, обеспечивающие эти различия. Очевидно, высокий температурный градиент в пределах изученной колонки осадков не мог быть таким определяющим фактором, поскольку образец 4053 отобран всего в 4 м ниже образца 4051, в то время как расстояние между образцами 4051 и 4048 почти в два раза больше. В то же время, согласно петрографическим данным, в осадках образцов 4048–4051 развита сеть жилок разной мощности, а в осадке образца 4053 их нет. Это наблюдение позволяет предположить, что осадки, представленные образцами 4048–4051, были более проницаемыми для гидротермальных растворов, чем осадки с уровня отбора образца 4053.

Возможно, в данном случае реализовался другой механизм, когда смешанослойные хлорит-корренситы разного состава образовались путем синтеза при непосредственном взаимодействии исходного терригенного материала с гидротермальным раствором. Более высокопроницаемые осадки при циркуляции в них нагретой и уже измененной по составу морской воды с высоким содержанием щелочных катионов, являлись, по-видимому, более благоприятной средой для формирования смектитовых межслоев в хлорит-корренситах (образцы 4048–4051). Хлорит-корренситы образца 4053 с высоким содержанием хлоритовых слоев (и низким — корренситовых), по-видимому, образовались вследствие дефицита обменных катионов в условиях ограниченной проницаемости вмещающих глинистых алевролитов. Сегрегационные структуры смешанослойных хлорит-корренситов, установленные

в изученных образцах, скорее всего, обусловлены колебаниями катионного состава микросреды в непосредственной близости от растущих кристаллов, которые в процессе своего роста селективно обедняли ее то одними, то другими элементами, необходимыми для построения хлоритовых и корренситовых слоев. Этот механизм представляется нам более предпочтительным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты изучения образцов верхнеплейстоценовых осадков из скважины ODP 1036A, пробуренной на гидротермальном поле “Мертвая собака” (северная часть Срединной Долины хребта Хуан де Фука), в которых во фракции <1 мкм обнаружены смешанослойные минералы хлорит-корренсит. Методом моделирования рентгеновских дифракционных картин показано, что в этих смешанослойных минералах корренситовые слои имеют самостоятельный статус. Таким образом, корренситовый слой следует рассматривать как единый пакет, образованный двояными 2 : 1 слоями и двумя межслоями — бруситовым и смектитовым, а не как отдельные самостоятельные слои хлорита и смектита, формирующие смешанослойную структуру. Предполагается, что формирование хлорит-корренситовых минералов происходило в результате растворения исходного терригенного материала осадков и их синтеза при его взаимодействии с горячим гидротермальным раствором.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Т.Д. Зеленовой за выделение из осадков фракции <0.001 мм и подготовку препаратов для рентгеновской дифрактометрии и Е.В. Покровской за проведение рентгеновских съемок, а также Н.В. Горьковой, В.В. Михееву и А.Т. Савичеву за обеспечение работы на сканирующем электронном микроскопе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.
- Дриц В.А., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А., Звягина Б.Б., Горькова Н.В., Покровская Е.В., Савичев А.Т. Смешанослойные корренсит-хлориты и механизм их образования в глауконитовых песчано-глинистых породах (рифей, Анабарское поднятие) // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 6. С. 635–665.
- Курносое В.Б., Коновалов Ю.И., Галин К.Р. Изменение химического состава верхнеплейстоценовых осадков в центре активной гидротермальной системы, скважина 1036А (Срединная Долина, хребет Хуан де Фука, Тихий океан) // Океанология. 2024. № 4.
- Bailey S.W. Nomenclature for regular interstratifications // Am. Mineral. 1982. V. 67. P. 394–398.
- Beaufort D., Meunier A. Saponite, corrensite and chlorite-saponite mixed-layers in the Sancere-Couy deep drill-hole (France) // Clay Miner. 1994. 29. P. 47–61.
- Beaufort D., Baronnet A., Lanson B., Meunier A. Corrensite: a single phase or a mixed-layer phyllosilicate in the saponite-to-chlorite conversion series? A case study of Sancere-Couy deep drill hole (France) // Am. Mineral. 1997. V. 82. P. 109–124.
- Brindley G.W., Pedro G. Report of the AIPEA Nomenclature Committee // AIPEA Newsletter. 1970. № 4. P. 3–4.
- Buatier M.D., Karpoff A-M., Boni M., Früh-Green G.L., McKenzie J.A. Mineralogical and petrographic records of sediment-fluid interaction in the sedimentary sequence at Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Leg 139 // Proc. ODP. Sci. Res. 1994. V. 139. P. 133–154.
- Cesari M., Morelli G.L., Favretto L. The determination of the type of stacking in mixed-layer clay minerals // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. P. 189–196.
- Davis E.E., Mottl M.J., Fisher A.T. et al. Proc. ODP. Init. Repts: 139. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1992. 1026 p.
- Davis E.E., Villinger H. Tectonic and thermal structure of the Middle Valley sedimented rift, northern Juan de Fuca Ridge / E.E. Davis, M.J. Mottl, A.T. Fisher et al. // Proc. ODP. Init. Repts: 139. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1992. P. 9–41.
- Doebelin N., Kleeberg R. Profex. A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 1573–1580.
- Drits V.A., Tchoubar C. X-Ray diffraction by disordered lamellar structures. Heldenberg: Springer-Verlag, 1990. 371 p.
- 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 // Am. Mineral. 1997. V. 82. P. 79–87.
- Fouquet Y., Zierenberg R.A., Miller D.J. et al. Proc. ODP. Init. Repts: 169: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1998.
- Früh-Green G.L., McKenzie J.A., Boni M., Karpoff A-M., Buatier M.D. Stable isotope and geochemical record of convective hydrothermal circulation in the sedimentary sequence of Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Leg 139 // Proc. ODP. Sci. Res. 1994. V. 139. P. 291–306.
- Lackschewitz K.S., Singer A., Botz R., Garbe-Schonberg D., Stoffers P., Horz K. Formation and transformation of clay minerals in the hydrothermal deposits of Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, ODP Leg 169 // Econ. Geol. 2000. V. 95. P. 361–390.
- Lippmann F. Über einen Keuperton von Zaiserweiher bei Maulbronn // Heidelberger Beitrage zur Mineralogie und Petrographie. 1954. V. 4. P. 130–134.
- Lippmann F. Clay minerals from the Röt member of the Triassic near Göttingen, Germany // J. Sediment. Petrol. 1956. V. 26. P. 125–139.
- Lippmann F. Corrensit: In Handbuch der Mineralogie by C. Hintze, Ergänzungsband II, Neue Mineralien und Neue Mineralnamen by K.F. Chudoba, Teil III. 1960. P. 688–691.
- Post J.E., Bish D.L. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data // Rev. Mineral. 1989. V. 20. P. 277–308.
- Moore D.M., Reynolds R.C. Jr. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford: University Press, 1989. 332 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. 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.
- Shau Y.H., Peacor D.R., Essene E.J. Corrensite and mixed-layer chlorite/corrensite in metabasalts from northern Taiwan: TEM/AEM, EMPA, XRD and optical studies // Contrib. Mineral. Petrol. 1990. V. 105. P. 123–142.
- Suquet J., Malard C., Copin E., Pezerat H. Variation du parameter *b* et de la distance basale *d*001 dans une serie de saponite a charge croissante: 1. Etats hydrates // Clay Miner. 1981. V. 16. P. 53–67.

MIXED-LAYER CHLORITE-CORRENSITE MINERALS IN HYDROTHERMALLY ALTERED UPPER PLEISTOCENE SEDIMENTS, HOLE ODP 1036A, JUAN DE FUCA RIDGE, PACIFIC OCEAN

B. A. Sakharov^{1,*}, V. B. Kurnosov^{1,}, D. M. Korshunov^{1,***}, I. A. Morozov^{2,****}**

*¹Geological Institute, Russian Academy of Sciences,
Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

*²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences,
Staromonetny lane, 35, Moscow, 119017 Russia*

**e-mail: sakharovba@gmail.com*

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

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

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

The article provides detailed structural and crystal-chemical characteristics of mixed-layer chlorite-corrensite minerals, found in fractions $<1\ \mu\text{m}$, isolated from samples of Upper Pleistocene sediments from Hole ODP 1036A, which was drilled at the “Dead Dog” hydrothermal field in the northern part of the Middle Valley of the Juan de Fuca Ridge in northeastern Pacific Ocean. Using the modeling method of X-ray diffraction patterns, it was shown for the first time that the studied mixed-layer minerals should be considered as chlorite-corrensites rather than chlorite-smectites. In the structure of the studied mixed-layer minerals, trioctahedral chlorite and corrensite layers occur in a ratio of 50 : 50 – 60 : 40 and ~90 : 10, which alternate with a tendency to segregation at a short-range order factor $R = 1$. Averaged crystal-chemical formulas were obtained for mixed-layer chlorite-corrensites and for their individual chlorite and corrensite layers. It is assumed that in corrensite packages of natural chlorite-corrensite a model with an asymmetric distribution of charges in tetrahedral sheets of their 2 : 1 layers is realized. All samples belong to Mg-Fe varieties of chlorite-corrensites. The most probable mechanism for the formation of chlorite-corrensites of different compositions is the dissolution of the original terrigenous clay minerals during the interaction of hydrothermal fluid with terrigenous sediments and the synthesis of these mixed-layer minerals from solution.

Keywords: hydrothermal system, Juan de Fuca Ridge, mixed-layer chlorite-corrensites, modeling of experimental diffraction patterns