

М. Я. КАЦ, В. Д. ШУТОВ, В. А. ДРИЦ, Л. Л. ШАНИН,
М. М. АРАКЕЛЯНЦ

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ «АНОМАЛЬНЫЕ» ЗНАЧЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА ГЛАУКОНИТА

(Представлено академиком В. В. Меннером 18 IX 1973)

При определении абсолютного возраста K—Ar-методом по глаукониту широко известны примеры несоответствия экспериментально полученных данных геологическим позициям исследованных образцов. Задача данной работы — проанализировать причины «аномалий» в значениях абсолютного возраста глауконитов, связанных с его перекристаллизацией в процессе глубинного эпигенеза.

Для решения этой задачи использован метод выявления кристаллохимической неоднородности глобул глауконитов в так называемых мономинеральных образцах, предварительно разделенных по плотности (¹, ²). Объектами исследования были выбраны три образца глауконита из пород, находящихся на разных уровнях их эпигенетического преобразования.

Обр. № ЮП-1 мелового возраста выделен из горизонтально залегающих платформенных отложений Южной Прибалтики (обнажение р. Меркис у дер. Акмо), не затронутых процессами глубинного эпигенетического изменения. Обр. № 9(2) отобран из дислоцированных слоев инзерской свиты рифейского возраста у железнодорожного переезда в районе г. Аши Башкирского Приуралья. Обр. № 545(2) взят в 10 км к северу от г. Миньяр у Бьянского моста, где обнажается сильно дислоцировавшаяся толща пород инзерской свиты. Глобулы глауконитов всех образцов были разделены на плотностные фракции, каждая из которых изучалась при помощи рентгеновского и химического анализов (рис. 1, табл. 1). Структурные формулы рассчитывались по данным полного силикатного анализа.

Максимальной гетерогенностью характеризуется обр. № ЮП-1. Для него наблюдается наибольший плотностной спектр. Легкие глобулы представляют собой гидрослоеды поли типа $1M_d$, содержащие до 20% разбухающих межслоевых промежутков. В трех самых легких фракциях встречены реликты монтмориллонитовой фазы. По мере перехода от легких глобул к тяжелым происходит уменьшение числа разбухающих межслоевых промежутков вплоть до их полного исчезновения в самых тяжелых глобулах. С увеличением плотности зерен происходит последовательное увеличение в элементарной ячейке атомов K (от 0,54 до 0,71), тетраэдрического Al (от 0,19 до 0,36), октаэдрического Fe³⁺ (от 0,95 до 1,09) и соответствующее уменьшение атомов октаэдрического Al (от 0,60 до 0,47). Содержание двухвалентных катионов практически одинаково для всех плотностных фракций.

Обр. № 9(2) характеризуется более однородным составом, хотя по мере увеличения плотности глобул наблюдаются те же тенденции в уменьшении разбухающих слоев и атомов Al_{окт} (от 1,19 до 1,11), увеличении атомов K (от 0,66 до 0,72) и Fe³⁺ (от 0,42 до 0,55), что и в обр. № ЮП-1.

Для обр. № 545(2) обнаружено дальнейшее сужение плотностного спектра глобул, хотя и заметно некоторое увеличение количества Fe³⁺ и уменьшение Al_{окт} по мере перехода от легких глобул к тяжелым.

Содержание радиогенного Ar и K определялось в лаборатории абсолютного возраста Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР; содержание Ar⁴⁰_{рад} — на аргоновой установке копструкции того же института и модернизированном масс-

спектрометре МИ-1301 методом изотопного разбавления с использованием в качестве трасера Ag^{38} ; содержание К — методом спектрофотометрии пламени. По величине отношения $Ag^{40}_{рад}/K$ и константам $\lambda_h = 0,557 \cdot 10^{-10}$ год $^{-1}$, $\lambda_p = 4,72 \cdot 10^{-10}$ год $^{-1}$ и $K^{40} = 0,000122 K$ (по весу) рассчитаны соответствующие значения возраста (рис. 1 и табл. 1). Для разных плотностных фракций обр. № ЮП-1 получены одни и те же значения возраста в пределах погрешности измерений, несмотря на значительные колебания в содержа-

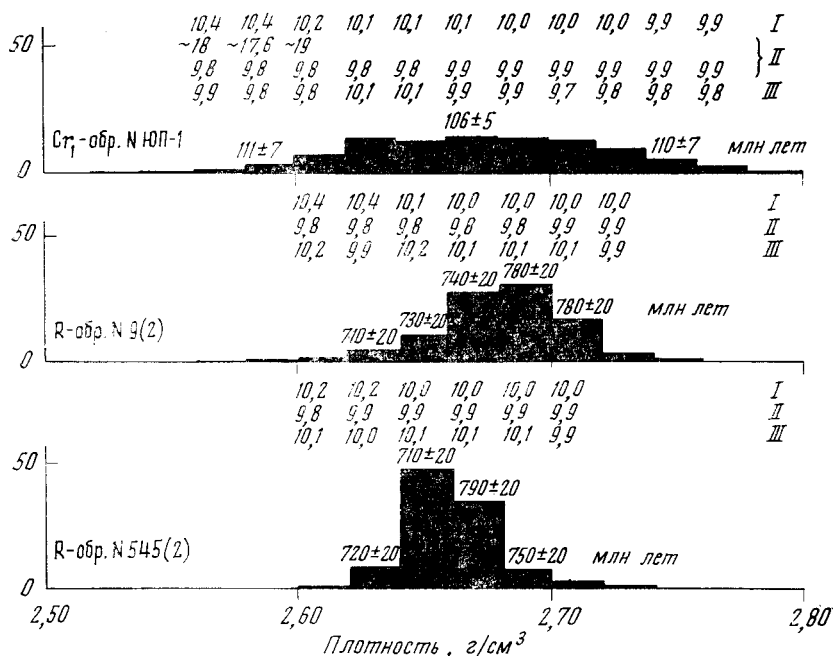


Рис. 1. Гистограммы распределения зерен глауконита по плотности, полученные методом ступенчатого изменения плотности (²). Для ряда плотностных фракций приведены абсолютный возраст и базальные межплоскостные расстояния d , А (I — природный образец, II — насыщенный глицирином, III — прокаленный)

нии К. Это обстоятельство можно объяснить, если предположить, что в данном образце за время его существования содержание К заметно не менялось и что в нем почти полностью сохранялась гетерогенность, возникшая в седиментационно-диагенетический период формирования глауконита (¹). Общим для обоих рифейских образцов — №№ 9(2) и 545(2) являются, во-первых, разные значения отношения $Ag^{40}_{рад}/K$ для разных плотностных фракций и, во-вторых, увеличение этого отношения с увеличением плотности глауконитовых глобул.

Для объяснения необходимо учесть, что сущность эпигенетических преобразований глауконита состоит в его направленной «иллитизации» (¹), при которой, с одной стороны, в октаэдрах структуры последовательно увеличивается замещение Fe^{2+} на Al^{3+} ; а с другой — происходит постепенное возрастание количества катионов Al в тетраэдрических позициях. Первый процесс не нарушает соотношения между К и Ag, так как замещение Fe^{3+} на Al^{3+} является изовалентным и приводит лишь к более компактному окружению катионов калия базальными анионами кислорода. Следует отметить, что частичный «сброс» атомов железа имеет место и в обр. ЮП-1 в постседиментационный период, что, однако, не повлияло на значения абсолютного возраста его глобул разной плотности.

Замещение Si на Al в тетраэдрах структуры в эпигенетическую стадию развития пород идет как бы в двух направлениях. С одной стороны, увеличение тетраэдрического Al происходит по мере возрастания температу-

Характеристика исследованных образцов глауконита *

№ обр.	Плотность глобул, г/см ³	Абс. возраст, млн лет	Свободный SiO ₂ , %	Структурная формула
Пижмеловые отложения Южной Прибалтики				
ЮП-1	2,56—2,58	—	—	$K_{0,54}Na_{0,03}Ca_{0,03}(Si_{3,81}Al_{0,19})_{4,00}(Al_{0,60}Fe_{0,95}^{3+}Fe_{0,12}^{2+}Mg_{0,34})_{2,01}O_{10}(OH)_2$
	2,58—2,60	111±7	—	$K_{0,56}Na_{0,04}Ca_{0,04}(Si_{3,73}Al_{0,27})_{4,00}(Al_{0,59}Fe_{0,95}^{3+}Fe_{0,11}^{2+}Mg_{0,35})_{2,03}O_{10}(OH)_2$
	2,60—2,62	—	—	$K_{0,59}Na_{0,05}Ca_{0,04}(Si_{3,71}Al_{0,29})_{4,00}(Al_{0,55}Fe_{0,99}^{3+}Fe_{0,13}^{2+}Mg_{0,35})_{2,01}O_{10}(OH)_2$
	2,66—2,68	106±5	—	$K_{0,65}Na_{0,01}Ca_{0,04}(Si_{3,73}Al_{0,27})_{4,00}(Al_{0,45}Fe_{1,07}^{3+}Fe_{0,18}^{2+}Mg_{0,31})_{2,01}O_{10}(OH)_2$
	2,74—2,76	110±7	—	$K_{0,67}Na_{0,04}Ca_{0,03}(Si_{3,66}Al_{0,34})_{4,00}(Al_{0,50}Fe_{1,05}^{3+}Fe_{0,15}^{2+}Mg_{0,31})_{2,01}O_{10}(OH)_2$
	2,76—2,78	—	—	$K_{0,71}Na_{0,05}Ca_{0,04}(Si_{3,64}Al_{0,36})_{4,00}(Al_{0,47}Fe_{1,06}^{3+}Fe_{0,15}^{2+}Mg_{0,33})_{2,01}O_{10}(OH)_2$
	2,78—2,80	—	—	$K_{0,71}Na_{0,05}Ca_{0,04}(Si_{3,64}Al_{0,36})_{4,00}(Al_{0,47}Fe_{1,09}^{3+}Fe_{0,13}^{2+}Mg_{0,32})_{2,01}O_{10}(OH)_2$
Рифейские отложения Южного Урала				
9(2)	2,64—2,66	730±20	3,86	$K_{0,66}Na_{0,01}Ca_{0,02}(Si_{3,50}Al_{0,50})_{4,00}(Al_{1,19}Fe_{0,42}^{3+}Fe_{0,08}^{2+}Mg_{0,32})_{2,01}O_{10}(OH)_2$
	2,66—2,68	740±20	4,88	$K_{0,68}Na_{0,01}Ca_{0,02}(Si_{3,48}Al_{0,52})_{4,00}(Al_{1,18}Fe_{0,48}^{3+}Fe_{0,06}^{2+}Mg_{0,33})_{2,05}O_{10}(OH)_2$
	2,68—2,70	780±20	4,52	$K_{0,71}Na_{0,01}Ca_{0,03}(Si_{3,50}Al_{0,50})_{4,00}(Al_{1,17}Fe_{0,47}^{3+}Fe_{0,09}^{2+}Mg_{0,33})_{2,06}O_{10}(OH)_2$
	2,70—2,72	780±20	4,28	$K_{0,72}Na_{0,01}Ca_{0,02}(Si_{3,50}Al_{0,50})_{4,00}(Al_{1,11}Fe_{0,55}^{3+}Fe_{0,06}^{2+}Mg_{0,32})_{2,03}O_{10}(OH)_2$
515(2)	2,62—2,64	720±20	7,74	$K_{0,71}Na_{0,01}Ca_{0,01}(Si_{3,41}Al_{0,56})_{4,00}(Al_{1,53}Fe_{0,21}^{3+}Fe_{0,06}^{2+}Mg_{0,26})_{2,06}O_{10}(OH)_2$
	2,64—2,66	710±20	3,38	$K_{0,70}Na_{0,01}Ca_{0,01}(Si_{3,50}Al_{0,50})_{4,00}(Al_{1,49}Fe_{0,24}^{3+}Fe_{0,05}^{2+}Mg_{0,25})_{2,03}O_{10}(OH)_2$
	2,66—2,68	790±20	2,70	$K_{0,71}Na_{0,01}Ca_{0,04}(Si_{3,48}Al_{0,52})_{4,00}(Al_{1,43}Fe_{0,26}^{3+}Fe_{0,09}^{2+}Mg_{0,25})_{2,03}O_{10}(OH)_2$
	2,68—2,70	750±20	7,46	$K_{0,68}Na_{0,01}(Si_{3,48}Al_{0,52})_{4,00}(Al_{1,40}Fe_{0,27}^{3+}Fe_{0,12}^{2+}Mg_{0,29})_{2,08}O_{10}(OH)_2$

* В плотностной фракции 2,68—2,70 г/см³ обр. № 515(2) обнаружено сравнительно много глобул глауконита, покрытых гидроокислами железа.

ры — в первую очередь и наиболее интенсивно в глобулах легкого «крыла» плотностного спектра, у которых в соответствии с седиментационно-диагенетической гетерогенностью замещение Si на Al было наименьшим (см. табл. 1, обр. № ЮП-1). Более быстрый темп накопления тетраэдрического Al в легких фракциях приводит к общему выравниванию содержания катионов Al в тетраэдрах структуры всех глобул независимо от их плотности. Возможно, что по этой причине наблюдается увеличение при переходе от тяжелых фракций к легким количества свободного кварца, возникающего за счет последовательного вытеснения алюминием катионов Si из тетраэдров структуры глаукоцитов (табл. 1, обр. №№ 9(2) и 545(2)). Вместе с тем, при увеличении температуры происходило возрастание среднего уровня количества величины Al в тетраэдрах. Например, содержание $Al_{тетр}$ в обр. № ЮП-1 варьирует от 0,19 до 0,36, в обр. № 9(2) — от 0,50 до 0,52, а в более сильно дислоцированном обр. № 545(2) — от 0,50 до 0,56.

Дифференцированное изменение степени замещения Si на Al в глобулах разной плотности приводит к неоднородному заселению межслоевых промежутков структуры катионами K, обеспечивающим компенсацию тетраэдрического заряда слоев. Поскольку степень замещения Si на Al максимальна в более легких глаукоцитовых глобулах, то они соответственно поглощают и наибольшее количество «свежих» катионов K. Это, естественно, искажает соотношения между K и Ar и приводит к последовательному занижению значений абсолютного возраста при переходе от тяжелых глобул к легким. Следует отметить, что помимо дифференцированного вхождения K в глобулы разной плотности может происходить общее возрастание содержания K во всех глобулах как за счет повышения среднего уровня $Al_{тетр}$, так и за счет «очистки» октаэдрических позиций от двухвалентных катионов, связанных с увеличением температуры и общей перекристаллизацией минерала. Поэтому даже максимальные значения абсолютного возраста, полученные для самых тяжелых фракций образца, подвергнувшегося глубинно-эпигенетической перекристаллизации, по-видимому, занижены по сравнению с истинным, но наиболее близкими к нему.

Для рифейских образцов глауконита величина отношения $Ar^{40}_{рад}/K$ увеличивается с увеличением плотности глобул глауконита. Это говорит о различной степени нарушения равновесия между дочерним и материнским изотопами, которое обычно приписывалось плохой сохранности радиогенного Ar в глауконитах. По данным М. М. Рубинштейна⁽²⁾, среднее отклонение измеренного по глаукониту K—Ar-возраста от геологического составляет ~15% для палеозоя. Как показывают приводимые здесь данные, привнос K в глаукоцит составляет для палеозойских образцов 10—20%. Таким образом, процесс привноса K в глаукоцит много позже его образования несомненно играет весьма значительную роль в «омоложении» K—Ar-возраста глауконита.

Остается не вполне ясным источник поступления «свежих» катионов K. По-видимому, они могут поступать в структуру минерала либо из внешней среды, либо при автоэпигенетическом разрушении наименее стабильных глобул глауконита при их общей перекристаллизации.

Авторы выражают благодарность Б. М. Келлеру и С. Б. Сметову за предоставленный обр. № 545(2).

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
31 VIII 1973

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ V. Shutov, M. Ya. Katz et al., Crystallochemical Heterogeneity of Glauconite as Depending on the Conditions of its Formation and Postsedimentary Change. Intern. Clay Conference, Madrid, 1972. ² М. Я. Рау, Приборы и техн. эксп., № 1 (1972). ³ М. М. Рубинштейн, Аргоновый метод в применении к некоторым вопросам региональной геологии. Тбилиси, 1967.