

УДК 553.611:549.623(477)

СМЕКТИТИ В ГЕОЛОГІЧНИХ УТВОРЕННЯХ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

П. Білоніжка, О. Матковський

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Висвітлено поширення, хімічний склад, кристалохімічні особливості та умови утворення смектитів у метасоматитах і бентонітових глинах Закарпаття, флішовій товщі Карпат і глинах зовнішньої зони Передкарпатського прогину. В Закарпатті смектити представлені монтморилонітом, бейделітом, нонтронітом, залізистим різновидом бейделіту, алюмініїстим і магніїстим різновидами нонтроніту. У карпатському фліші монтморилоніт є в складі неупорядкованих змішаношаруватих фаз гідрослюда–монтморилоніт і утворює частково впорядковану фазу гідрослюда–монтморилоніт у сколіті. Серед прошарків бентонітових глин у фліші поширений головню залізистий різновид монтморилоніту, а бейделіт рідкісний. Монтморилоніт є породоутворювальним мінералом глин верхніх молас Передкарпаття, а у солених глинах внутрішньої зони він є лише в складі неупорядкованих змішаношаруватих утворень гідрослюда–монтморилоніт. Смектити утворюються в процесі зміни ефузивних порід, туфів, вулканічного попелу і з гідротермальних розчинів. Вони є індикаторами впливу вулканізму на мінеральний склад осадових порід.

Ключові слова: смектити, метасоматити, бентонітові глини, хімічний склад, кристалохімічні формули, умови утворення, Українські Карпати.

Перш ніж схарактеризувати результати досліджень смектитів у Карпатському регіоні, стисло проаналізуємо дещо дискусійні питання термінології і кристалохімії цих мінералів. У радянській літературі вживали переважно терміни *монтморилоніт* (як видова назва мінералу) і *мінерали групи монтморилоніту* (групова назва). У “Мінералогічному словнику” Є. Лазаренка та О. Винар [14] зазначено, що *смектит* – зайва назва монтморилоніту, а *смектити* – зайва загальна назва мінералів групи монтморилоніту. У “Мінералогічній енциклопедії” за редакцією К. Фрея [20] наголошено, що групу смектитів називають також групою монтморилоніту–сапоніту за головними ді- і триоктаедричними мінералами групи. Звичайно, особливо в англійській літературі, віддають перевагу коротшій назві. Правда, у “Мінералогічному словнику” Г. Штрюбеля і З. Ціммера [25] фігурують обидва терміни як групові назви. Термін *смектити* вже увійшов не тільки в англійську літературу [10, 18, 22]. У “Мінералогічному довіднику” Є. Семенова [22] у розділі “Головні мінерали” виділено групу смектитів–монтморилоніту, у якій є тільки монтморилоніт (чомусь як чисто алюмінієвий мінерал з ланцюжковим радикалом) і нонтроніт, а в таблиці мінералогічного словника як окремі мінерали наведені лише нонтроніт, сапоніт і смектит. Формула смектиту відповідає бейделіту, який не згадано взагалі. Наведені дані засвідчують потребу спеціального розгляду термінологічних питань цих складних за природою шаруватих силікатів.

Характеристика мінералів монтморилонітової групи ґрунтується головню на хімічно-му складі катіонів в октаедричних шарах [20]. В октаедричних позиціях цих мінералів можуть бути Al^{3+} і Fe^{3+} , між якими існують безперервні ізоморфні заміщення $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, крайніми членами яких є алюмінієвий мінерал бейделіт і залістий – нонтроніт. Якщо в октаедрах наявні Al^{3+} і Mg^{2+} , між якими також існують ізоморфні заміщення $Al^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+}$, то, залежно від їхнього співвідношення, утворюється монтморилоніт, октаедри якого мають склад $Al_{2-y}Mg_y$, або сапоніт $Mg_{3-y}Al_y$. Індекс у може коливатися в межах 0,3–0,5. Для багатьох монтморилонітів значення у становить близько 0,33, і його називають ідеальним значенням [20].

Зазначимо, що в октаедричних позиціях смектитів часто є широкий спектр ізоморфних заміщень. Залежно від хімічного складу мінералоутворювального середовища в їхній структурі можуть бути не тільки ізоморфні пари $Al^{3+}-Fe^{3+}$ чи $Al^{3+}-Mg^{2+}$, а й одночасно і в різній кількості Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} та ін. У смектитах існують також ізоморфні заміщення Si^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , іноді Fe^{3+} в тетраедричних позиціях. У складі обмінного комплексу в міжпакетному просторі наявні Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , іноді Fe^{2+} , а також молекули води, вміст яких змінюється залежно від природи міжпакетних катіонів і стану вологості мінералу. Значення першого базального відбиття монтморилоніту 1,25 нм відповідає одному шару молекул води в міжпакетних позиціях, а відбиття 1,55 нм – подвійному шару води. У сильно зволжених взірцях значення цього відбиття ще більше [20].

У геологічних утвореннях Українських Карпат смектити посідають досить вагоме місце. Серед них виявлено, однак по-різному вивчено монтморилоніт, бейделіт, нонтроніт і їхні різновиди. Більшість з них описано як монтморилоніт у складі різних глинистих утворень і метасоматитів. Монтморилонітовий компонент часто фіксують у складі змішаношаруватих утворень. Поширеність цих мінералів, зокрема монтморилоніту й нонтроніту, висвітлено у спеціальній публікації, що присвячена шаруватим силікатам [18].

Монтморилоніт і частково **бейделіт** найбільше поширені у Закарпатті. Вони є характерними мінералами різних метасоматитів, формують мінеральні родовища, які звичайно описують як бентоніти, або бентонітові глини. Смектити головню монтморилонітового складу і частково бейделітового – головня складова монтморилонітової фації, виділеної в метасоматитах, які утворилися внаслідок зміни вулканітів Вигорлат-Гутинського пасма [13, 16], та метасоматичних колонок аргілізитів, що сформувалися по вмісних магматичних і осадових породах у зв'язку із ртутним зруденінням Вишківського й Оленьовського рудних полів [23, 26].

У межах Березівського горбогір'я монтморилоніт найчастіше трапляється в середньому горизонті ріолітових туфів, серед яких утворює гнізда і лінзи здебільшого по периферії ділянок окварцювання й адуляризації. Його також виявили у верхньому горизонті туфів серед давніх штолень у золотоносній зоні. Тут монтморилоніт формує гнізда, розмір яких у тектонічній брекчії іноді досягає 3–4 см [15]. У Закарпатті монтморилоніт і бейделіт є важливими рудоутворювальними мінералами низки родовищ бентонітів (Горбське, Хижинське, Тячівське, Ільницьке та ін.) [16, 17, 19, 21].

У Закарпатті досить поширений **нонтроніт** [16]. Значні його скупчення є в унгваритизованих породах (нонтроніт головню з опалом), що утворилися в процесі зміни андезитових агломератів. Нонтроніт сконцентрований у верхній частині змінених агломератових товщ, утворюючи разом з оксидами й гідроксидами заліза горизонт залізної руди, яку свого часу розробляли. В районі с. Вижниця свердловиною перебурено товщу унгваритизованого андезитового агломерату потужністю понад 50 м, в якій окремі ділянки

жовтого монтморилоніту перешаровані з зеленим і коричневим нонтронітом. Подекуди трапляються мономінеральні виділення нонтроніту. Для нього характерні метаколоїдні і мигдалеподібні форми концентрично-зональної будови. В центрі мигдалин спостерігають порожнини, в яких відбувається вільний ріст лейстоподібних частинок нонтроніту. Забарвлення нонтроніту змінюється від світло- і трав'яно-зеленого до коричневого. Нонтроніт постійно трапляється в зонах цеолітизації дацитів у районі с. Середнього [16].

У свіжому діорит-порфіриті субвулканічного інтрузиву Черепець Вишківського району А. Коржинський виявив і описав оригінальні за морфологією повстяноподібні утворення, складені своєрідними волосоподібними (циліндричними) агрегатами мінералу групи монтморилоніту [11]. Під мікроскопом видно, що ці агрегати зрослися між собою і розщеплені на дві, рідше на три волосинки. В окремих випадках спостерігали замкнуті кільця. Волосоподібні агрегати мають однакову товщину (0,06–0,08 мм), у поперечному перерізі – концентрично-зональну будову. В центрі міститься прихованокристалічна речовина блідо-бурого кольору, навколо якої є радіально-променеві лускуваті агрегати ясно-буро-зеленої речовини, оточеної одним або декількома тонкими кільцями радіально-променевої речовини зеленкувато-бурого кольору. Мінерал, очевидно, має змінний склад, про що свідчать його показники заломлення. Найбільші луски, що оточують серцевину, мають $n_g = 1,593$, $n_p = 1,573$, а для прихованокристалічної серцевини $n_m = 1,558$ – $1,560$. У деяких крайових кільцях зеленкувато-бурі луски відрізняються найвищим показником заломлення – значення n_g досягає 1,610. Рентгенометричні дані волосоподібних агрегатів виявилися близькими до малоглиноземистого нонтроніту.

Згодом А. Коржинський [12] пов'язав монтморилонітизацію вулканічної товщі Вигорлат-Гутинського пасма з пропілітизацією, а виявлений у міаролових порожнинах субвулканічних інтрузивів Вишківського рудного поля мінерал монтморилонітової групи зачислив до сапоніту, склад якого змінюється від дуже залізного до малозалізного. Це доведено значними коливаннями показників заломлення ($n_g = 1,537$ – $1,620$, $n_p = 1,513$ – $1,600$) та зміною забарвлення від безбарвного до смарагдово-зеленого, бурого і темно-бурого. На жаль, достовірніших даних, які б підтверджували сапонітовий склад мінералу, нема, що ставить під сумнів його наявність. Згідно з наведеним у першій статті хімічним аналізом і обчисленою за ним формулою (див. нижче), волосоподібні агрегати мінералу монтморилонітової групи відповідають магнієстому різновиду нонтроніту, що узгоджується з наведеними вище високими показниками заломлення.

Результати мінералогічних досліджень смектитів Закарпаття опубліковано у зведеній монографічній праці С. Лазаренка зі співавт. [16]. У ній наведено низку хімічних аналізів смектитів і кристалохімічні формули мінералів, обчислені за кисневим методом. Результати хімічних аналізів цих смектитів разом з іншими відображені в табл. 1.

Точний вміст води в тонкодисперсних шаруватих силікатах, особливо смектитах, визначити складно, через що виникають помилки під час розрахунків кристалохімічних формул мінералів, тому ми обчислили їхні формули методом зарядів. У підсумку одержано такі кристалохімічні формули:

- 1) $(Ca_{0,15}Mg_{0,10}K_{0,01}nH_2O)_{0,26}(Al_{1,74}Mg_{0,25}Fe^{3+}_{0,02})_{2,01}(OH)_2[(Si_{3,68}Al_{0,32})_{4,00}O_{10}]$;
- 2) $(Mg_{0,13}Ca_{0,11}K_{0,01}Na_{0,01}nH_2O)_{0,26}(Al_{1,69}Fe^{3+}_{0,35})_{2,04}(OH)_2[(Si_{3,32}Al_{0,66}Ti_{0,02})_{4,00}O_{10}]$;
- 3) $(Ca_{0,16}Na_{0,09}Mg_{0,08}K_{0,02}nH_2O)_{0,35}(Al_{1,69}Fe^{3+}_{0,32}Fe_{0,01})_{2,02}(OH)_2[(Si_{3,31}Al_{0,65}Ti_{0,04})_{4,00}O_{10}]$;
- 4) $(Mg_{0,10}Ca_{0,04}K_{0,03}Na_{0,01}nH_2O)_{0,18}(Al_{1,70}Mg_{0,24}Fe^{3+}_{0,07}Fe_{0,02})_{2,03}(OH)_2[(Si_{3,83}Al_{0,17})_{4,00}O_{10}]$;
- 5) $(Mg_{0,10}Ca_{0,09}K_{0,07}nH_2O)_{0,26}(Al_{1,83}Fe^{3+}_{0,11}Mg_{0,08})_{2,02}(OH)_2[(Si_{3,57}Al_{0,43})_{4,00}O_{10}]$;
- 6) $(Ca_{0,12}Mg_{0,12}K_{0,06}Na_{0,05}nH_2O)_{0,35}(Al_{1,90}Mg_{0,10}Fe^{3+}_{0,02})_{2,02}(OH)_2[(Si_{3,39}Al_{0,58}Ti_{0,03})_{4,00}O_{10}]$;

Таблиця 1

Хімічний склад мінералів смектитової групи Закарпаття

Оксид	1	2	3	4	5	
SiO ₂	50,56	45,08	45,52	55,16	50,30	
TiO ₂	0,03	0,46	0,80	0,11	–	
Al ₂ O ₃	24,02	27,11	27,35	22,91	26,97	
Fe ₂ O ₃	0,35	6,43	5,84	1,30	2,00	
FeO	Сліди	–	0,11	0,43	–	
MnO	0,08	0,01	Сліди	–	–	
MgO	3,22	1,16	0,72	3,25	1,66	
CaO	1,92	1,40	2,02	0,56	1,25	
Na ₂ O	0,04	0,07	0,63	0,06	0,79	
K ₂ O	0,06	0,13	0,27	0,34	–	
H ₂ O ⁻	10,95	6,72	6,86	6,31	10,12	
H ₂ O ⁺	8,81	11,96	9,66	9,72	6,65	
Сума	100,04	100,53	99,78	100,15	99,74	
Оксид	6	7	8	9	10	
SiO ₂	49,48	47,32	43,26	47,00	51,38	
TiO ₂	0,59	0,30	1,15	0,65	0,79	
Al ₂ O ₃	30,67	27,05	20,00	27,43	21,23	
Fe ₂ O ₃	0,38	2,17	12,54	3,44	7,38	
FeO	0,11	0,21	0,06	0,67	–	
MgO	2,13	1,37	0,30	0,52	0,32	
CaO	1,67	1,85	2,13	0,25	0,69	
Na ₂ O	0,43	0,68	0,02	0,29	–	
K ₂ O	0,73	–	0,05	0,34	–	
H ₂ O ⁻	6,28	–	–	–	–	
H ₂ O ⁺	7,31	–	0,10	–	0,24	
CO ₂	–	11,27	10,84	9,49	8,64	
SO ₃	–	8,06	9,72	10,23	9,44*	
Сума	99,78	100,28	100,17	100,31	100,52	
Оксид	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	52,22	45,88	34,24	41,96	48,48	38,85
TiO ₂	0,79	0,25	0,57	0,11	0,11	–
Al ₂ O ₃	20,43	17,00	14,97	1,51	1,14	–
Fe ₂ O ₃	7,08	12,60	32,26	37,53	35,13	25,51
FeO	–	0,78	–	–	–	5,34
MnO	–	–	–	–	–	0,16
MgO	0,48	0,51	0,56	1,03	0,86	8,35
CaO	0,70	0,20	0,67	2,07	1,68	2,68
Na ₂ O	–	0,26	0,03	0,01	0,04	–
K ₂ O	–	–	0,25	0,05	0,06	–
CO ₂	–	–	–	–	–	0,15
SO ₃	0,25	–	–	–	–	–
H ₂ O ⁻	8,60	15,41	5,95	10,03	7,02	12,40
H ₂ O ⁺	9,69*	6,83*	10,59*	5,47*	5,56*	7,02
Сума	100,41	99,72	100,09	99,77	100,08	100,46

- 7) $(\text{Ca}_{0,14}\text{Mg}_{0,10}\text{K}_{0,06}n\text{H}_2\text{O})_{0,30}(\text{Al}_{1,83}\text{Fe}^{3+}_{0,12}\text{Mg}_{0,05}\text{Fe}^{2+}_{0,01})_{2,01}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,47}\text{Al}_{0,51}\text{Ti}_{0,02})_{4,00}\text{O}_{10}]$;
- 8) $(\text{Ca}_{0,17}\text{K}_{0,01}n\text{H}_2\text{O})_{0,18}(\text{Al}_{1,30}\text{Fe}^{3+}_{0,74})_{2,04}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,39}\text{Al}_{0,54}\text{Ti}_{0,07})_{4,00}\text{O}_{10}]$;
- 9) $(\text{Mg}_{0,06}\text{Fe}_{0,04}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,03}\text{Ca}_{0,02}n\text{H}_2\text{O})_{0,19}(\text{Al}_{1,87}\text{Fe}^{3+}_{0,19})_{2,06}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,46}\text{Al}_{0,51}\text{Ti}_{0,03})_{4,00}\text{O}_{10}]$;
- 10) $(\text{Ca}_{0,04}n\text{H}_2\text{O})_{0,04}(\text{Al}_{1,61}\text{Fe}^{3+}_{0,40})_{2,01}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,75}\text{Al}_{0,21}\text{Ti}_{0,04})_{4,00}\text{O}_{10}]$;
- 11) $(\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,04}n\text{H}_2\text{O})_{0,09}(\text{Al}_{1,60}\text{Fe}^{3+}_{0,39})_{1,99}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,80}\text{Al}_{0,16}\text{Ti}_{0,04})_{4,00}\text{O}_{10}]$;
- 12) $(\text{Mg}_{0,06}\text{Fe}_{0,05}\text{Na}_{0,04}\text{Ca}_{0,02}n\text{H}_2\text{O})_{0,17}(\text{Al}_{1,25}\text{Fe}^{3+}_{0,75})_{2,00}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,65}\text{Al}_{0,34}\text{Ti}_{0,01})_{4,00}\text{O}_{10}]$;
- 13) $(\text{K}_{0,07}\text{Mg}_{0,07}\text{Ca}_{0,06}n\text{H}_2\text{O})_{0,20}(\text{Fe}^{3+}_{1,70}\text{Al}_{0,30})_{2,00}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{2,81}\text{Al}_{1,16}\text{Ti}_{0,03})_{4,00}\text{O}_{10}]$;
- 14) $(\text{Ca}_{0,18}\text{Mg}_{0,10}n\text{H}_2\text{O})_{0,28}(\text{Fe}^{3+}_{1,97}\text{Mg}_{0,03})_{2,00}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,47}\text{Fe}^{3+}_{0,37}\text{Al}_{0,15}\text{Ti}_{0,01})_{4,00}\text{O}_{10}]$;
- 15) $(\text{Ca}_{0,14}n\text{H}_2\text{O})_{0,14}(\text{Fe}^{3+}_{1,92}\text{Mg}_{0,10})_{2,02}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,75}\text{Fe}^{3+}_{0,13}\text{Al}_{0,11}\text{Ti}_{0,01})_{4,00}\text{O}_{10}]$;
- 16) $(\text{Mg}_{0,54}\text{Ca}_{0,23}n\text{H}_2\text{O})_{0,77}(\text{Fe}^{3+}_{1,06}\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,39}\text{Mn}_{0,01})_{2,00}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,39}\text{Fe}^{3+}_{0,60})_{4,00}\text{O}_{10}]$.

На підставі формул досліджуваних мінералів, а також їхнього хімічного складу відповідно до [20] можна дійти висновку, що в Закарпатті смектити представлені власне монтморилонітом (взірці 1, 4), бейделітом (5–7), залістим бейделітом (2, 3, 8–12), нонтронітом (14, 15), алюмініїстим нонтронітом (13) і магніїстим нонтронітом (взірець 16).

З практичного погляду важливе значення у складі монтморилонітів бентонітових глин мають поглинуті катіони. За їхнім вмістом досліджувані монтморилоніти належать до магній-кальцієвих лужноземельних. До лужноземельних зі значним переважанням кальцію над магнієм зачислено смектити одного з покладів бентонітових глин Ільницького родовища, які детально вивчали М. Братусь та Ю. Белецька (хімічний склад, рентгенометрія, термічний аналіз, ІЧ-спектроскопія тощо). З'ясовано, що в цих глинах смектити становлять до 50 % і належать до бейделіт-монтморилонітового ряду [18].

За останні десятиліття ХХ ст. роботами Інституту мінеральних ресурсів і Закарпатської геологорозвідувальної експедиції в межах Вишківського рудного поля (ділянка Кишта – нині родовище Кишта) і північної частини Солотвинської западини (ділянка Глибокий потік) виявлено високоякісні лужні бентоніти [19], головним мінералом яких, згідно з рентгенометричними даними, є Na-монтморилоніт з високим вузьким піком $d_{001} = 1,15\text{--}1,30$ нм [18]. Монтморилоніт з майже таким значенням d_{001} (1,20 нм) відшукали серед метасоматитів Березівського рудного поля, де частіше трапляється мінерал з $d_{001} = 1,50$ нм. У цьому ж регіоні в породах середнього горизонту туфів наявний монтморилоніт, який утворює невпорядковане перешарування з каолінітом.

Рентгенівськими дослідженнями схарактеризованих вище смектитів Закарпаття з'ясовано, що базальне відбиття d_{001} становить 1,53–1,62 нм. Унаслідок обробки проб етиленгліколом це значення зростає до 1,60–1,78 нм, а після прожарювання за температури 550–700 °С – зменшується до 1,00 нм. Під електронним мікроскопом спостерігають пластівчасті форми частинок мінералу.

П р и м і т к и: 1 – рожевий монтморилоніт, м. Берегове, штольня 12; 2 – коричневий монтморилоніт, м. Берегове, г. Золотиста; 3 – жовтий монтморилоніт, с. Вижниця, стара штольня; 4 – монтморилоніт, с. Ільківці; 5 – монтморилоніт із кварцово-флюоритової мінеральної фації, урочище Подулки, св. 1, гл. 205,4 м; 6 – те саме, с. Ільківці, св. 9, гл. 174,3 м; 7 – монтморилоніт, урочище Подулки, св. 338, гл. 8 м [16]; 8 – бентонітова глина, Ільницький рудопроєв (кар'єр мінеральних фарб) [17]; 9–11 – бентоніт, с. Горбки (9 – за [21], 10 – взірець 1, 11 – взірець 2 [9]); 12 – коричневий з зеленкуватим відтінком нонтроніт, с. Вижниця, св. 2, гл. 40 м; 13 – коричневий нонтроніт, с. Вижниця, стара штольня; 14 – зелений нонтроніт, с. Вижниця, стара штольня; 15 – бурий, трав'яно-зелений нонтроніт, с. Вижниця, стара штольня [16]; 16 – мінерал нонтроніт-бейделітового складу, с. Вишкове [11].

Рентгенометричні дослідження смектиту урочища Смереків Камінь [17] засвідчили його належність до триоктаедричного типу ($d_{001} = 1,43$ нм); в етиленгліколі його ґратка розширюється до 1,74 нм. Після добової обробки розчином КОН кристалічна ґратка стиснулася до 0,97 нм, що властиво монтморилоніту. Такий же характер поведінки монтморилоніту зафіксовано під час дослідження полімінеральної глини с. Лалове. З'ясовано також, що ґратка перевідкладеного монтморилоніту зазнає активнішого скорочення порівняно з первинним монтморилонітом [17].

Змінний склад схарактеризованих вище закарпатських смектитів бейделіт-монтморилонітового складу підтверджений зміною їхніх показників заломлення, які коливаються від $n_g = 1,500$, $n_p = 1,480$ до 1,550 і 1,520, відповідно. На кривих ДТА в них спостерігають добре виражені ендотермічні ефекти за 120–160 °С, зумовлені виділенням міжпакевної води, і за 550–600 °С, пов'язані з виділенням гідроксильної групи ОН. Третій ендотермічний ефект за 850–900 °С виражений слабше і відповідає остаточному руйнуванню кристалічної ґратки мінералу.

На дебаєграмах нонтроніту перше базальне відбиття становить 1,50–1,59 нм. Під електронним мікроскопом спостерігають типові для нонтроніту лейстоподібні частинки, часто сильно витягнуті до голчастих. Його показники заломлення становлять: $n_g = 1,570$ –1,610, $n_p = 1,545$ –1,570. На кривих нагрівання фіксують ендотермічні ефекти: подвійний за 100–160 °С пов'язаний з виділенням міжплощинної води, за 450 °С – відповідає виділенню гідроксильної води, за 850–940 °С – слабо виражений, зумовлений руйнуванням кристалічної ґратки мінералу. Екзотермічний ефект за 960 °С відповідає розкристалізації продуктів руйнування.

Смектити поширені й у флішовій товщі Карпат [1, 7, 15]. У породах флішу, особливо в аргілітах, монтморилоніт з гідрослюдою і хлоритом іноді є породоутворювальними мінералами, також монтморилоніт входить до складу невпорядкованих змішаносаруватих утворень гідрослюда–монтморилоніт, монтморилоніт–хлорит і утворює частково впорядковану фазу гідрослюда–монтморилоніт у сколіті. Він є характерним мінералом бентонітових глин, які у вигляді тонких прошарків (1–3 см) трапляються в бітумінозних аргілітах менілітової світи і строкатих горизонтах манявської світи. Результати хімічних, рентгенівських і термічних досліджень смектитів із флішу Карпат, виконаних М. Габінетом, наведено у монографічних працях [7, 8, 15]. Хімічний склад глинистих фракцій відображено в табл. 2.

За даними хімічних аналізів обчислено кристалохімічні формули мінералів методом зарядів. Вони мають такий вигляд:

- 1) $(K_{0,11}Ca_{0,08}Na_{0,06}H_2O)_{0,25}(Al_{1,37}Mg_{0,32}Fe^{3+}_{0,29}Fe^{2+}_{0,07})_{2,05}(OH)_2[(Si_{3,92}Al_{0,08})_{4,00}O_{10}]$;
- 2) $(K_{0,17}Ca_{0,08}Na_{0,05}H_2O)_{0,30}(Al_{1,50}Mg_{0,30}Fe^{3+}_{0,17}Fe^{2+}_{0,04})_{2,01}(OH)_2[(Si_{3,91}Al_{0,08}Ti_{0,01})_{4,00}O_{10}]$;
- 3) $(Ca_{0,10}Na_{0,07}K_{0,04}H_2O)_{0,21}(Al_{1,62}Mg_{0,27}Fe^{3+}_{0,17}Fe^{2+}_{0,02})_{2,08}(OH)_2[(Si_{3,69}Al_{0,27}Ti_{0,04})_{4,00}O_{10}]$;
- 4) $(K_{0,16}Mg_{0,12}Na_{0,03}H_2O)_{0,31}(Al_{1,95}Fe^{3+}_{0,08}Fe_{0,03})_{2,06}(OH)_2[(Si_{3,38}Al_{0,59}Ti_{0,03})_{4,00}O_{10}]$;
- 5) $(Ca_{0,22}K_{0,03}Na_{0,02}H_2O)_{0,27}(Al_{1,22}Fe^{3+}_{0,42}Mg_{0,37}Fe_{0,03})_{2,04}(OH)_2[(Si_{3,73}Al_{0,23}Ti_{0,04})_{4,00}O_{10}]$.

Зазначимо, що формули взірців 1 і 2 добре збігаються з формулами, обчисленими М. Габінетом кисневим методом [15]. Водночас висновок дослідника про те, що глиниста фракція бентонітової глини (взірець 1) представлена феримонтморилонітом (зайва назва нонтроніту, за [14]), не відповідає дійсності. Очевидно, що прошарки бентонітових глин у фліші Карпат складені головню залістистим різновидом монтморилоніту (взірці 1–3, 5) і менше – бейделітом (взірець 4). Октаедричні позиції в бейделіті майже повністю заселені алюмінієм ($Al_{1,95}$), що близько до ідеальної формули бейделіту.

Таблиця 2

Хімічний склад глинистих фракцій < 0,001 мм,
виділених з прошарків бентонітових глин у флішовій товщі Карпат [7, 15]

Оксид	1	2	3	4	5
SiO ₂	56,81	53,70	48,50	48,14	48,33
TiO ₂	0,09	0,24	0,72	0,65	0,76
Al ₂ O ₃	17,82	18,41	21,09	30,65	16,07
Fe ₂ O ₃	5,54	3,04	3,03	1,57	7,35
FeO	1,18	0,65	0,29	0,57	0,46
MnO	Сліди	0,05	–	0,01	0,05
MgO	3,12	2,74	2,40	1,10	3,24
CaO	1,03	1,04	1,20	–	3,36
Na ₂ O	0,43	0,33	0,51	0,21	0,13
K ₂ O	1,26	1,84	0,45	1,83	0,35
H ₂ O ⁻	7,32	11,61	13,78	4,44	12,26
H ₂ O ⁺	5,56	6,25	8,55	11,26	6,13
CO ₂	–	–	–	–	0,48
Сума	100,16	99,90	100,34	100,43	99,47

Примітки: 1 – бентонітова глина з туфового горизонту верхньомелітової підсвіти, проба 49, р. Чечва; 2 – зеленкувато-сіра бентонітова глина з тонких прошарків у чорних бітумінозних аргілітах верхньомелітової підсвіти, проба 513, р. Чечва; 3 – зелена глина з тонких прошарків (1–3 см) у нижньомелітової підсвіти, проба 2 127, р. Опір, околиця с. Верхнє Синьовидне; 4 – зелена глина з тонких прошарків (1–3 см) у нижньомелітової підсвіти, проба 2 292, околиця с. Снос, р. Дністер; 5 – глина зі строкатого горизонту манявської світи в басейні р. Турянкя.

У глинистих породах нижніх молас внутрішньої зони Передкарпатського прогину (воротищенська і стебницька світи) монтморилоніт наявний лише у змішаношаруватих утвореннях, а у вигляді вільної фази не зафіксований. Зазначимо, що Д. Бобровник в одному з хімічних аналізів глинистої фракції розміром до 0,001 мм, виділеної з просякнутої галітом і сильвіном глини верхньосоленої (воротищенської) світи, виявив значний вміст MgO (7,69 %), тоді як в інших аналізах вміст цього компонента не перевищував 3,8 % [6]. На цій підставі зроблено припущення, що в соленосній глині наявний магнезіальний мінерал монтморилонітової групи – сапоніт. Причому зазначено, що під мікроскопом не виявлено індивідуальних лусочок, показники заломлення яких точно відповідали б сапоніту. Вчений висловив думку, що це може бути пов'язано з домішками інших компонентів глини, які їх маскують [6]. Наголошено також, що на кривій ДТА нема ендотермічних ефектів, які б точно збігалися з ендотермічними ефектами сапоніту.

Пізнішими дослідженнями [3] на підставі хімічних, рентгенівських і термічних аналізів тонкодисперсних шаруватих силікатів, виділених із калійних соляних порід воротищенської і стебницької світ, визначено, що вони представлені гідрослюдою і хлоритом з домішкою змішаношаруватої фази гідрослюда–монтморилоніт. Значна кількість MgO (5,04–7,82 %) у глинистих фракціях < 0,001 мм, виділених із калієносних відкладів внутрішньої зони Передкарпатського прогину, пов'язана з наявністю тонкодисперсного розсіяного магнезиту, а не сапоніту [3]. Отже, припущення Д. Бобровника про наявність сапоніту в соленосних глинах регіону помилкове. Нещодавно Я. Яремчук і А. Галамай [27] виявили в нерозчинних у воді залишках баденської кам'яної солі Передкарпаття монтморилоніт з домішками гідрослюди, хлориту і змішаношаруватої фази хлорит–монтморилоніт.

Монтморилоніт є породоутворювальним мінералом у глинах верхніх молас зовнішньої зони Передкарпатського прогину. На дифрактограмах фракцій < 0,001 мм, виділених із глин богородчанської, тираської (гіпсоангідритовий горизонт), косівської і дашавської світ, спостерігають інтенсивне базальне відбиття 1,36 нм, яке після насичення фракцій етиленгліколем змістилося до 1,65 нм, а в прожарених за температури 600 °С пробах – до 1,00 нм. Це є характерною властивістю монтморилонітів. Як домішки наявні гідрослюда, хлорит і невпорядковане змішаношарувате утворення гідрослюда–монтморилоніт [4]. Результати хімічних аналізів глинистих фракцій наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Хімічний склад фракцій < 0,001 мм, виділених із глин верхніх молас, за [4], мас. %

Оксид	1	2	3	4
SiO ₂	51,84	50,44	53,58	54,14
TiO ₂	0,58	0,56	0,59	0,58
Al ₂ O ₃	17,54	18,65	18,34	17,94
Fe ₂ O ₃	3,81	4,48	4,00	0,25
FeO	3,03	2,08	2,01	4,66
MnO	0,06	0,07	0,03	0,04
MgO	3,21	3,56	3,13	3,03
CaO	2,98	1,93	1,42	1,76
Na ₂ O	0,34	0,34	0,34	0,34
K ₂ O	3,17	3,37	3,17	2,95
H ₂ O ⁻	5,18	5,50	5,06	5,20
CO ₂	1,72	0,88	0,66	0,75
В.п.п.	6,81	8,03	7,78	8,32
Сума	100,27	99,89	100,11	99,96

П р и м і т к и: 1 – темно-сіра аргілітоподібна глина, проба 319, св. 674, гл. 381 м, с. Медвеже поблизу Дрогобича; 2 – темно-сіра глина, проба 311, св. 323, гл. 40,5 м, гіпсоангідритовий горизонт, м. Калуш; 3 – темно-сіра алевритиста глина, проба 317, св. 674, гл. 261 м, косівська світ, прутські шари, с. Медвеже; 4 – бурувато-сіра алевритиста глина, проба 323, св. 674, гл. 105 м, дашавська світ.

Кристалохімічні формули, розраховані методом зарядів, такі:

- 1) $(K_{0,30}Ca_{0,06}Na_{0,05}H_2O)_{0,41}(Al_{1,33}Mg_{0,35}Fe^{3+}_{0,21}Fe^{2+}_{0,18})_{2,07}(OH)_2[(Si_{3,79}Al_{0,18}Ti_{0,03})_{4,00}O_{10}]$;
- 2) $(K_{0,31}Ca_{0,06}Na_{0,05}H_2O)_{0,42}(Al_{1,33}Mg_{0,39}Fe^{3+}_{0,25}Fe^{2+}_{0,13})_{2,10}(OH)_2[(Si_{3,69}Al_{0,28}Ti_{0,03})_{4,00}O_{10}]$;
- 3) $(K_{0,29}Na_{0,05}Ca_{0,04}H_2O)_{0,38}(Al_{1,39}Mg_{0,33}Fe^{3+}_{0,22}Fe^{2+}_{0,12})_{2,06}(OH)_2[(Si_{3,82}Al_{0,15}Ti_{0,03})_{4,00}O_{10}]$;
- 4) $(K_{0,27}Ca_{0,06}Na_{0,05}H_2O)_{0,38}(Al_{1,46}Mg_{0,33}Fe^{2+}_{0,28}Fe^{3+}_{0,01})_{2,08}(OH)_2[(Si_{3,90}Al_{0,07}Ti_{0,03})_{4,00}O_{10}]$.

За хімічним складом смектити з верхньомоласових глин достатньо близькі до смектитів з глин флішових відкладів і відповідають залістим різновидам монтморилоніту. Високий вміст K₂O зумовлений домішками гідрослюда, вміст якої, за спеціальними розрахунками, становить близько 35–40 % [5].

За генезисом смектити Закарпаття є переважно гідротермально-метасоматичними утвореннями, можуть виникати і під час процесів звітрювання внаслідок зміни вулканічних порід. Монтморилоніт і бейделіт тісно асоціюють з піритом і галузитом або галенітом і сфалеритом. У парагенезисі з нонтронітом є кварц, опал, халцедон, цеоліти, монтморилоніт, пірит, піротин. На ртутних родовищах і рудопроявах вони формують окремі зони метасоматичних колонок аргілізитів [26], а на золото-поліметалевих родовищах – провідні мінеральні асоціації (смектитову і каолініт-смектитову) аргілізитової фації [24]. В субінтрузивних тілах діорит-порфіритів утворення Mg-Fe-монтморилоніту,

помилково зачисленого до сапоніту, пов'язане з процесами пропілітизації, які розвивалися в післямагматичну стадію. З ним в асоціації виникали цеоліти, альбіт, каолінит, рідше серицит, кварц, карбонати й інші мінерали [12].

Як складова частина бентонітових глин смектити утворюються під час гідротермальних (післявулканічних) процесів, можуть бути залишковими продуктами кір звітрювання або продуктами туфогенно-осадового і власне осадового, утім числі перевідкладеного характеру [17]. У бентонітових глинах смектити заміщують попільні частинки й уламки фенокристалів подекуди зі збереженням реліктової структури вихідних порід. Монтморилоніт переважно заміщує темноколірні мінерали, основні плагіоклази і скло.

У фліші Карпат і зовнішній зоні Передкарпатського прогину монтморилонітоутворення відбувалося в процесі гальміролізу вулканічного попелу, який надходив у седиментаційні басейни повітряним шляхом.

Отже, серед смектитів у геологічних утвореннях Українських Карпат виявлено монтморилоніт, нонтроніт, бейделіт, залістисті різновиди монтморилоніту і бейделіту та магністий різновид нонтроніту. Наявність сапоніту достовірними даними не підтверджена, тому виділення цеоліт-сапонітової фації в межах так званого нового ступеня пропілітизації у вулканах Закарпаття [12] потребує уточнення. Її треба називати цеоліт-нонтронітовою. Хімічний склад досліджуваних смектитів значно залежить від хімічного складу ефузивних порід і туфів, що зазнавали гідротермально-метасоматичних змін та звітрювання, а також від характеру постседиментаційних перетворень і складу гідротермальних розчинів. Смектити є важливими індикаторами впливу вулканізму на мінералоутворення в морських седиментаційних басейнах і фізико-хімічних умов післяседиментаційних змін осадових порід.

1. *Афанасьєва И.М., Гамарник М.Я., Литовченко Е.Н.* и др. Минеральные ассоциации флишевых комплексов Советских Карпат. Киев, 1981.
2. *Билоніжска П.М.* Некоторые особенности минерального состава глин нижнемоласовых отложений Прикарпаття // Вопросы литологии и петрографии. 1973. Кн. 2. С. 113–120.
3. *Билоніжска П.М.* Карбонаты нижнемоласовых отложений Предкарпатского прогиба // Минерал. сб. 1977. № 31. Вып. 2. С. 45–52.
4. *Билоніжска П.М.* Глинистые минералы тортонских и нижнесарматских отложений Предкарпаття // Минерал. сб. 1990. № 44. Вып. 2. С. 99–104.
5. *Билоніжска П.М.* Гідрослюди в осадових породах Карпатського регіону // Мінерал. зб. 2009. № 59. Вып. 2. С. 24–41.
6. *Бобровник Д.П., Юркова В.Г.* К минералогии глин воротыщенской серии Предкарпаття // Вопросы минералогии осадочных образований. 1955. Кн. 2. С. 175–188.
7. *Габинет М.П., Кульчицкий Я.О., Матковский О.И.* Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. Львов, 1976.
8. *Габинет М.П.* Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат. Киев, 1985.
9. *Денисов А.М., Коваленко Д.Н.* Минералогический состав бентонитовых глин некоторых месторождений УССР // Бентонитовые глины Украины. Киев, 1955. С. 15–22.
10. *Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования. М., 1990.

11. *Коржинский А.Ф.* О волосовидных агрегатах минерала группы монтмориллонита // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. 1965. Ч. 94. Вып. 2. С. 219–224.
12. *Коржинський А.Ф.* Нові фації проплітів в неогенових вулканітах Закарпаття // Доп. АН УРСР. 1970. Т. 21. № 9. С. 773–776.
13. *Лазаренко Е.О.* Метасоматичні утворення у вулканічних породах Закарпаття. Львів, 1960.
14. *Лазаренко Є.К., Винар О.М.* Мінералогічний словник. К., 1975.
15. *Лазаренко Є.К., Габінет М.П., Сливко О.П.* Мінералогія осадових утворень Прикарпаття. Львів, 1962.
16. *Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А., Барышников Э.К., Малыгина О.А.* Минералогия Закарпаття. Львов, 1963.
17. *Любка М.И.* Бентонитовые глины Закарпаття // Минерал. сб. 1978. № 32. Вып. 2. С. 65–71.
18. *Матковський О., Мельник Ю.* Шаруваті силікати в геологічних утвореннях Українських Карпат (поширення і класифікація) // Мінерал. зб. 2003. № 53. Вип. 1–2. С. 104–116.
19. Металічні і неметалічні корисні копалини України. Т. 2. Неметалічні корисні копалини /Д.С. Гурський, К.Ю. Єсипчук, В.І. Калінін та ін. К.; Львів, 2006.
20. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. Л., 1985.
21. *Пекун Ю.Ф.* Минералогия бентонитовых глин западных областей УССР. Львов, 1956.
22. *Семенов Е.И.* Минералогический справочник. М., 2002.
23. *Славская А.И.* Околорудные изменения в некоторых месторождениях Закарпаття. Киев, 1957.
24. *Фиала О.М., Кириченко Л.П.* Устойчивые минеральные ассоциации Береговского рудного поля // Минерал. сб. 1987. № 41. Вып. 1. С. 32–38.
25. *Штрюбель Г., Циммер З.Х.* Минералогический словарь. М., 1987.
26. *Щербань И.П., Копылова Л.В., Матковский О.И.* и др. Околорудные метасоматиты Закарпаття. Киев, 1988.
27. *Яремчук Я., Галамай А.* Мінеральний склад водонерозчинного залишку баденської кам'яної солі Українського Передкарпаття (ділянка Гринівка) // Геологія і геохімія горючих копалин. 2009. № 1. С. 79–90.

SMECTITES OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS**P. Bilonizhka, O. Matkovskyi**

*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskiy St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Distribution, chemical composition, crystallochemical features and genesis of smectites from metasomatites and bentonitic clays of Trans-Carpathians, flysch of Carpathians and clays of fringe-zone of Pre-Carpathians fore-deep are described. It is found out that in Trans-Carpathians smectites are represented by montmorillonite, beidellite, nontronite, and their varieties. In Carpathians flysch montmorillonite closely associates with hydromica and chlorite, also is present in unregulated mixed-layered phases of hydromica–montmorillonite, hydromica–chlorite and forms the partly regulated phase of hydromica–montmorillonite in scollite. In bentonitic clays in flysch there is mainly a ferrous variety of montmorillonite, and beidellite is rare. In salt-bearing clays of Pre-Carpathians fore-deep montmorillonite is only in unregulated mixed-layered formations of hydromica–montmorillonite, and there are no phases of smectites. Montmorillonite is the rock-forming mineral of Pre-Carpathians upper molassa clays. Smectites have been formed during alterations of effusive rocks, tuffs, volcanic ash, and also from hydrothermal solutions. They are the important indicators of volcanic influence on mineral forming in marine sedimentary basins and of physical and chemical conditions of sedimentary rocks post-sedimentary alterations.

Key words: smectites, metasomatic rocks, bentonitic clays, chemical composition, crystallochemical formulae, genesis, Ukrainian Carpathians.

СМЕКТИТЫ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ УКРАИНСКИХ КАРПАТ**П. Билонижка, О. Матковский**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Охарактеризованы распространение, химический состав, кристаллохимические особенности и условия образования смектитов из метасоматитов и бентонитовых глин Закарпатья, флишевой толщи Карпат и глин внешней зоны Предкарпатского прогиба. Выяснено, что в Закарпатье смектиты представлены монтмориллонитом, бейделлитом, нонтронитом и их разновидностями. Во флишевой толще Карпат монтмориллонит тесно ассоциирует с гидрослюдой и хлоритом, входит в состав неупорядоченных смешанно-слоистых фаз гидрослюда–монтмориллонит, гидрослюда–хлорит и образует частично упорядоченную фазу гидрослюда–монтмориллонит в сколите. В прослоях бентонитовых глин во флише содержится в основном железистая разновидность монтмориллонита, редко встречается бейделлит. В соленосных глинах внутренней зоны Предкарпатского прогиба монтмориллонит входит лишь в состав неупорядоченных смешанно-слоистых

образований гидрослюда–монтмориллонит, а самостоятельные фазы смектитов не обнаружены. Монтмориллонит является породообразующим минералом глин верхних моласс Предкарпатья. Смектиты образуются в процессе изменения эффузивных пород, туфов, вулканического пепла, а также из гидротермальных растворов. Они являются важными индикаторами влияния вулканизма на минералообразование в морских седиментационных бассейнах и физико-химических условий постседиментационных изменений осадочных пород.

Ключевые слова: смектиты, метасоматиты, бентонитовые глины, химический состав, кристаллохимические формулы, генезис, Украинские Карпаты.

Стаття надійшла до редколегії 04.10.2010

Прийнята до друку 09.11.2010