

УДК 553.623.54+549.02

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-1-133-146

## Кристаллохимия глобулярных слоистых силикатов Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин (Средний Урал)

Ю. С. Симакова

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, e-mail: yssimakova@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г., принята к печати 06.10.2022 г.

*Объект исследования.* Состав и кристаллохимия глауконита из верхнемеловых отложений ( $K_2cn-cp$ ) Полдневской площади Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин. *Материалы и методы.* Проведен анализ минералогических и кристаллохимических особенностей глауконита с применением комплекса современных методов исследований (ЦКП “Геонаука”, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН): рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, моделирования дифракционных профилей. *Результаты исследований и выводы.* Определены кристаллохимические особенности глобулярных слоистых силикатов. Выделены две основные разновидности глауконита в породах зайковской свиты – темно-зеленая и светло-зеленая, установлены их различия, степень зрелости. Установлено, что темно-зеленые глобулы близки к глаукониту и являются более “зрелой” разновидностью, светло-зеленые представляют собой неупорядоченный смешанослойный минерал ряда слюда(глауконит)–сметит и выступают продуктом неполного замещения исходного сметита глауконитом. Выявлена фазовая гетерогенность изученных глобул. Установлено, что породы Троицко-Байновского месторождения подвергаются непрерывному преобразованию под воздействием кислых поверхностных и техногенных вод, что ведет к разрушению исходных минералов и появлению вторичной минерализации. Глинистые минералы пород, вмещающих глауконит, представлены неупорядоченными смешанослойными образованиями преимущественно иллит/сметитового типа.

**Ключевые слова:** глауконит, зрелость глауконита, минералогия, кристаллохимия, дифрактометрия, ИК-спектроскопия

## Crystal chemistry of globular layered silicates of the Troitsko-Bainovskoye fire-clay deposit (Middle Urals)

Yuliya S. Simakova

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, 54 Pervomayskaya st., Syktyvkar 167982, Russia, e-mail: yssimakova@rambler.ru

Received 25.05.2022, accepted 06.10.2022

*Research subject.* The composition and crystal chemistry of glauconite from the open deposits ( $K_2cn-cp$ ) of the Poldnevskaya area of the Troitsko-Bainovskoye deposit of fire clays. *Materials and methods.* An analysis of the mineralogical and crystallochemical properties of glauconite was carried out using a set of modern analytical methods (“Geonauka” Centre for Collective Use, IG FRC Komi SC UB RAS): X-ray diffractometry, IR-spectroscopy, scanning electron microscopy, modeling of diffraction profiles. *Results and conclusions.* The crystal-chemical features of glauconite were determined. Two main glauconite varieties (green and light green) in the rocks of the Zaikovskaya suite were distinguished and their differences and degree of maturity have been established. It was found that dark green globules are close to glauconite and represent a more “mature” variety, while the light green ones are a disordered mixed-layer mineral of the mica (glauconite)–smectite series and are a product of incomplete replacement of the original smectite by glauconite. Phase heterogeneity of glauconite globules was revealed. It has been established that the rocks of the Troitsko-Bainovskoe deposit are exposed to intensive transformation under the influence of acidic surface and technogenic waters, which result in the destruction of the initial minerals and the appearance of secondary mineralization. Clay minerals of the glauconite-bearing rocks are represented by disordered mixed-layer phases of predominantly illite/smectite type.

**Keywords:** glauconite, crystal-chemical features, glauconite maturity, X-ray diffraction, IR-spectroscopy

### Acknowledgements

The author is very grateful to M.F. Samotolkova and V.N. Filippov for their help in conducting analytical work.

**Для цитирования:** Симакова Ю.С. (2023) Кристаллохимия глобулярных слоистых силикатов Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин (Средний Урал). *Литосфера*, **23**(1), 133-146. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-1-133-146>

**For citation:** Simakova Yu.S. (2023) Crystal chemistry of globular layered silicates of the Troitsko-Bainovskoye fire-clay deposit (Middle Urals). *Lithosphere (Russia)*, **23**(1), 133-146. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-1-133-146>

## ВВЕДЕНИЕ

Глаукониты в осадочных отложениях встречаются в разнообразных литологических типах пород (карбонатных, кремнистых, глинистых, песчаных и др.) во всем разрезе осадочного чехла земной коры начиная от рифея и до современных осадков океанов (Дриц, Коссовская, 1991). Глаукониты обычно характеризуются глобулярной формой зерен и окрашены в зеленые цвета разных оттенков.

Образование глауконита, как правило, происходит в подводных условиях, при медленных скоростях седиментации, в замкнутых микросредах на границе между окисляющей морской водой и слегка восстанавливающей интерстициальной водой. Типичные глубины формирования глауконита составляют от 50 до 500 м при температуре ниже 15°C. В современных условиях аутигенный глауконит обычно развивается на внешних окраинах континентальных шельфов и прилегающих участках склонов. Быстрое захоронение прекращает развитие глауконита. Таким образом, зрелость глауконита в основном отражает продолжительность периода от образования минерала до его захоронения. На состав и структуру формирующегося глауконита могут влиять изменение глубины, состава терригенного материала и другие факторы, такие как доступность железа, рН/Eh среды (Odin, Matter, 1981; Amorosi, 1995; Vanerjee et al., 2012; Rudmin et al., 2017).

Глауконитовые минералы образуются в отложениях, которые находились в течение длительного периода на стыке окислительных и восстановительных условий поровой воды из-за значительного перерыва в накоплении осадка. Минерал является индикатором морских условий образования осадка, также он используется для определения абсолютного возраста пород (Meunier, El Albani, 2007; Афанасьева и др., 2013).

Глауконитовые минералы относятся к семейству низкозарядных (слоевой заряд  $\approx 0.6-0.85$  на формульную единицу (ф.е.)) калиевых диоктаэдрических слюд, подклассу слоистых силикатов. Состав глауконита, согласно номенклатуре AIPEA (Rieder et al., 1998; Guggenheim et al., 2006):  $(K, Na, Ca)_{x+y}(Mg, Fe^{2+})_x(Al, Fe^{3+})_{2-x}(Si_{4-y}Al_y)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ , где  $\frac{VI Al}{(VI Al + VI FeIII)} \leq 0.5$ . Существенный вклад в решение проблем номенклатуры и классификации глобулярных слоистых силикатов (ГСС) внесли работы В.А. Дрица, Т.А. Ивановской, Т.С. Зайцевой и др. (Дриц, Коссовская, 1991; Ивановская и др., 2015, 2021; Зайцева и др., 2020). По положениям Международного комитета по глинистым минералам, в структуре истинных глауконитов практически не должны содержаться разбухающие межслой, при наличии последних образцы относятся к смешанослойным образованиям (Rieder et al., 1998; Guggenheim et al., 2006). Тем не менее некоторые исследователи (López-Quirós et al., 2020) полагают,

что реальные глаукониты следует считать смешанослойным калий-дефицитным минералом слюда/сметитового ряда с преобладающей слюдистой составляющей.

Верхнемеловые отложения центральной, восточной и юго-восточной областей Русской плиты практически повсеместно представлены глауконитсодержащими отложениями – преимущественно песчаниками и алевритами. Уральский регион также включает ряд районов развития продуктивных на глаукониты верхнемеловых и палеогено-эоценовых отложений (Олферьев, Алексеев, 2005).

Данная работа посвящена детальному минералогическому изучению глауконита Троицко-Байновского (Богдановичского) месторождения огнеупорных глин и является продолжением исследования кристаллохимии ГСС в меловых разрезах Урала (Симакова и др., 2019).

Основная цель работы заключалась в изучении минералогических и структурно-химических характеристик глауконита из разреза верхнемеловых пород участков 4 и 5 Полдневской площади Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин для уточнения возможности практического использования глауконита, в частности для определения абсолютного возраста.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Троицко-Байновское (Богдановичское) месторождение огнеупорных глин расположено на восточном склоне Среднего Урала в Богдановичском районе Свердловской области. Участки 4 и 5 Полдневской залежи площадью 7.5 км<sup>2</sup> находятся в юго-восточной части месторождения в 18 км к югу от г. Богданович и в 6–8 км от сел Троицкое и Байны (рис. 1). Огнеупорные каолиновые глины Троицко-Байновского месторождения приурочены к нижнемеловой песчано-глинистой толще синарской свиты нижнего мела ( $K_{1ar-al}$ ), залегают местами на пестроцветных песчаниках верхнего карбона (рис. 2, 3). Минералогический состав огнеупорных глин каолинит-гидрослюдистый, с зернами пирита, марказита, сидерита, кварца. Перекрываются огнеупорные глины прибрежно-морскими отложениями – глауконитовыми песчаниками и глауконитсодержащими песчанистыми глинами зайковской свиты сантон-кампанского возраста верхнего мела ( $K_{2sp-cr}$ ) зеленовато-черного и темно-серого цвета. Мощность их составляет 0.5–12.0 м. Глауконит встречается как в глинистой фракции ( $<0.01$  мм), так и в алевритовой (0.01–0.10), а также в песчаной (0.1–1.0 мм) (Бурасов и др., 1983).

Особенностями Полдневской площади месторождения являются исключительно высокая обводненность пород, связанная с трещинно-карстовыми водами подстилающих известняков, формирование техногенной зоны аэрации в толще песча-



**Рис. 1.** Карта расположения участков 4 и 5 Полдневской площади Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин.

Темным кружком отмечено местоположение месторождения.

**Fig. 1.** Map the region of 4, 5 sector of Poldnevskaya area of the Troitsko-Bainovskoe fire-clay deposit.

The dark circle marks the location of the deposit.

но-глинистых мезокайнозойских отложений, содержащих большое количество пирита и других сульфидов. Широко проявляется постседиментационное преобразование пород – ожелезнение каолиновых глин, разложение сульфидов. Полдневской участок характеризуется высокой техноген-

ной нагрузкой горнодобывающего профиля: здесь расположены не только действующий (частично затопленный) карьер глубиной 30–40 м, но и рекультивированные карьеры, заполненные вскрышными сульфидсодержащими породами, и отвалы некондиционных руд, в которых образуются техногенные водоносные горизонты минерализованных кислых вод (Рыбникова, Рыбников, 2015). При этом вода в водоемах на территории месторождения имеет ржаво-бурую окраску и  $pH \approx 2-3$  (рис. 4). При взаимодействии кислых растворов с породами формируются вторичная гипсовая минерализация и ожелезнение (“ржавчина”).

Глинистые минералы месторождения также подвергаются активному воздействию внешней среды. Наиболее устойчив к влиянию кислых растворов каолинит, являющийся основным минералом огнеупорных глин. Каолинитовая толща нередко имеет оранжевую окраску, обусловленную присутствием соединений железа.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Зерна глауконита из глинистых черно-зеленых глауконитовых песчаников, отобранных в ходе полевых работ из разреза верхнемеловых пород участков 4 и 5 Полдневской площади Троицко-Байновского месторождения, были выделены из трех проб – около контакта с каолинитовыми глинами, из толщи песчаника и с поверхности вскрытого слоя. Вмещающая порода замачивалась в воде,



**Рис. 2.** Фрагмент геологической карты района Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин (л. О-41-XXVII), м-б 1 : 200 000.

**Fig. 2.** Fragment of the geological map of the Troitsko-Bainovskoe fire-clay deposit area (sheet O-41-XXVII), scale 1 : 200 000.

Система	Отдел	Ярус	Возраст	Свита	Литология	Мощность, м	Описание	
								Мел
Карбон	Верхний	Московский	J <sub>3</sub> -C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> m	Синарская	0.5-12	Глины каолиновые огнеупорные, пески кварцевые, стяжения сидерита, лигниты	
					Зайковская	0.6-12	Пески глинистые кварц-глауконитовые, глины глауконитовые песчанистые	
					Синарская	3-70	Глинисто-щебнистые известняки, глины каолиновые со стяжениями сидерита	
					Синарская	4-30	Коры выветривания, зоны дезинтеграции структурные монтмориллонитовые глины	
					Синарская	800-1100	Песчаники пестроцветные	

**Рис. 3.** Схематический разрез участков 4 и 5 Полдневской площади Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин.

**Fig. 3.** Lithological column of sector 4, 5 of Poldnevskaya area of the Troitsko-Bajnovskoe fire-clay deposit.



**Рис. 4.** Территория Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин (“Уральский Марс”).

**Fig. 4.** Territory of the Troitsko-Bajnovskoe fire-clay deposit (“Ural Mars”).

слегка растиралась резиновым пестиком с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой. После просеивания с использованием сит 1.00, 0.50, 0.25 и 0.10 мм глауконитовые зерна выделялись магнитом и далее дочищались под бинокулярным микроскопом. Содержание собственно глауконита в породе невелико  $\approx 5\text{--}10\%$ . Глинистая фракция пород отделялась путем отмучивания по стандартной методике (Whitton, Churchman, 1987; Лабораторный практикум..., 2019). Ориентированные препараты глинистой фракции пород готовились методом осаждения на покровное стекло с последующим их насыщением этиленгликолем. Морфология поверхности минералов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Jeol JSM-6400, укомплектованного энергодисперсионным анализатором (ЭДА) Link ISIS (аналитик В.Н. Филиппов). Полуколичественное определение химического состава глауконита производилось в полированных шашках на основе эпоксидной смолы.

Рентгенофазовый анализ зерен глауконита и глинистой фракции глауконитсодержащих пород был выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK $\alpha$ , Ni-фильтр, 30 кВ, 20 мА). Области сканирования  $2\theta$ :  $2\text{--}52^\circ$  – для ориентированных образцов,  $18\text{--}45^\circ$  – для разориентированных,  $55\text{--}65^\circ$  – для области 060. Рентгенофазовый минеральный состав анализировался в частично ориентированных препаратах в воздушно-сухом состоянии и после насыщения этиленгликолем, а также в разориентированных препаратах.

Полуколичественный рентгендифракционный анализ выполнен с помощью программы Sybilla<sup>®</sup>, позволяющей моделировать дифракционные профили для смесей глинистых минералов и смешанослойных фаз в ориентированных образцах.

Инфракрасные спектры получены на фурье-спектрометре Люмекс ФТ-02 в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с инструментальным разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  по 256 сканам (оператор М.Ф. Самотолкова). Препараты готовились в виде прессованных таблеток  $0.8\text{ г КВг}$  с малой навеской растертого образца. Для получения обзорного спектра использовалась навеска  $1.7\text{ мг}$ , с навеской  $3.3\text{ мг}$  отдельно записывалась область проявления валентных колебаний ОН-групп  $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Декомпозиция спектрального контура ИК-поглощения производилась с помощью программы PeakFit v 4.12 в предположении формы Фойгта контуров линий.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Морфология глауконитовых зерен

Глауконит Полдневской площади месторождения представлен глобулами разных оттенков зеленого цвета и разной формы, в целом характерных

для этого минерала. Внешне глауконитовые глобулы выглядят однородными, неизменными. Они имеют овальную, округлую, почковидную, иногда неправильную форму; их размер колеблется от  $0.1$  до  $0.4\text{ мм}$ . Зерна неравномерно отсортированы. Преобладают в пробах два вида глауконитовых зерен: гладкие округлые зерна светло-зеленого цвета разных оттенков (глауконит-1) и темно-зеленые мелкие ( $0.1\text{--}0.2\text{ мм}$ ), нередко рассеченные трещинами (рис. 5а, б), заполненными глинистым материалом (глауконит-2). Иногда на поверхности глауконитовых глобул находятся зерна пирита (см. рис. 5б). Отдельные зерна глауконита могут состоять из сцементированных глобул. Количественно преобладает светло-зеленый глауконит. В образцах присутствуют обе разновидности глауконита. Для исследования отбирались преимущественно зерна глобулярной формы, по возможности без включений посторонних минералов.

Микроструктура отдельных глауконитовых зерен сходна и характерна для глобулярных слоистых силикатов глауконит-иллитового состава – спутанно-чешуйчатая, ламеллярная, петельчатая, сложенная различно или однородно ориентированными плоскими пластинками размером в среднем  $1\text{--}5\text{ мкм}$  (см. рис. 5в).

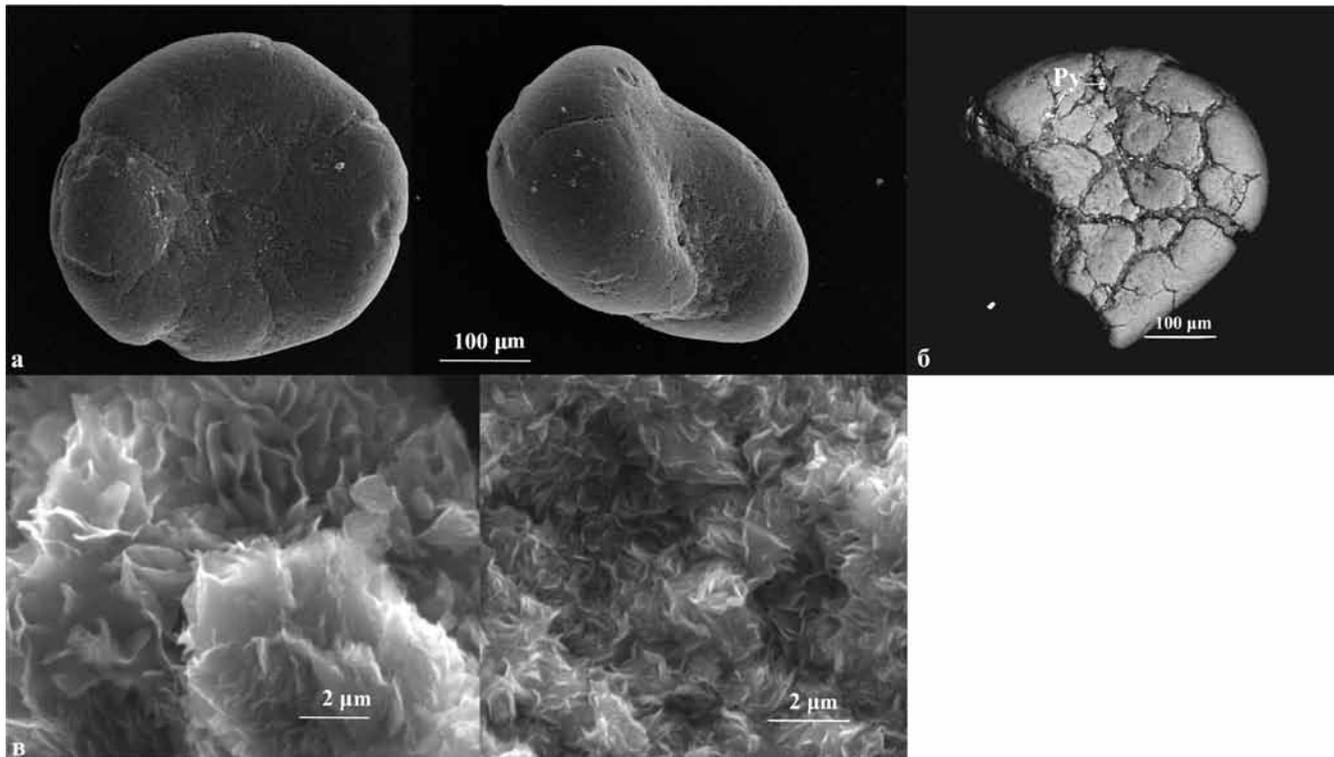
### Рентгеноструктурный анализ

*Глинистая составляющая.* На дифрактограммах глинистой фракции песчаников ( $<0.004\text{ мм}$ ) проявляются очень слабые нецелочисленные отражения разупорядоченных смешанослойных образований иллит/сметитового типа с  $d/n \approx 14.5\text{--}10.0\text{ \AA}$ , смещающиеся при насыщении образца этиленгликолем в малоугловую область (рис. 6). В области 060 присутствуют рефлексы с  $d/n = 1.512, 1.497$  и  $1.489\text{ \AA}$ , характерные для слюды глауконитового состава, смешанослойного слюда/сметита и каолинита соответственно.

В глинистой фракции образца близ контакта с огнеупорными глинами присутствует хорошо окристаллизованный каолинит из подстилающих пород. Кроме того, на дифрактограммах глинистой фракции отмечаются рефлексы сульфатов (гипс, ярозит, глауберит) и соединений железа (гетит).

*Глауконит.* Дифрактограммы образцов глауконита-1 и глауконита-2 характеризуются некоторыми различиями (рис. 7). Прежде всего следует отметить, что ориентированными образцы можно назвать условно – глауконитовые частицы слабо поддаются ориентировке, т. е. осаждению с образованием ориентированных препаратов, что обусловлено, вероятно, формой частиц минерала. На всех дифрактограммах глауконита присутствуют как базальные рефлексы, так и небазальные.

Глауконитовые зерна внешне демонстрируют хорошую сохранность, однако их дифракционная

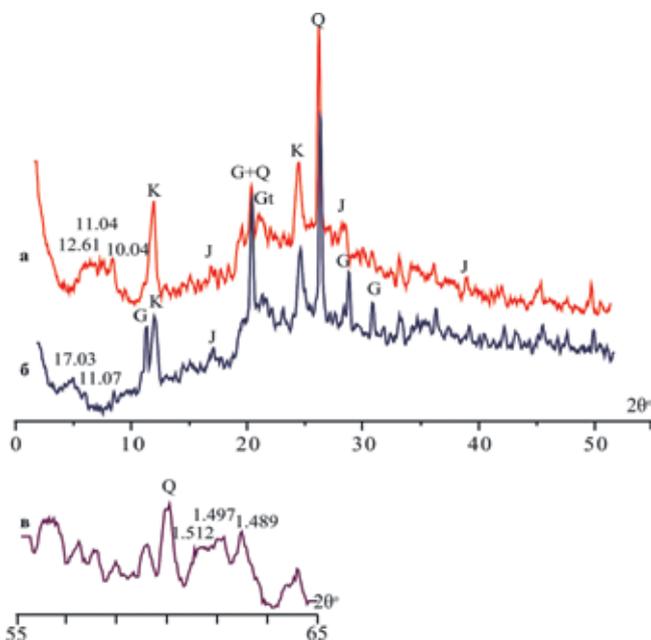


**Рис. 5.** СЭМ-изображения глауконитовых зерен.

а, б – внешний вид; в – внутренняя ламеллярная структура. Py – пирит.

**Fig. 5.** SEM images of glauconite grains.

а, б – habitus; в – inner lamellar structure. Py – pyrite.



**Рис. 6.** Рентгеновская дифрактограмма глинистой составляющей пород.

а – ориентированный воздушно-сухой образец; б – ориентированный насыщенный этиленгликолем; в – области отражений 060. К – каолинит, G – гипс, Gt – гетит, J – ярозит, Q – кварц. Межплоскостные расстояния указаны в ангстремах.

**Fig. 6.** XRD pattern of clay fraction sample.

а – oriented air-dried; б – oriented glycolated; в – 060 area. K – kaolinite, G – gypsum, Gt – goethite, J – jarosite, Q – quartz. Spacing in angstroms.

картина свидетельствует об очень низкой степени структурной упорядоченности минерала. Дифрактограммы глауконита характеризуются высо-

ким фоном из-за значительного содержания железа в структуре.

Светло-зеленые глауконитовые глобулы (глауконит-1) на дифрактограммах воздушно-сухого образца характеризуются уширенными нецелочисленными базальными рефлексами с  $d/n \approx 10.45, 5.10, 1.993 \text{ \AA}$  (см. рис. 7, I). Первое базальное отражение асимметрично и имеет уширение со стороны малых углов, обусловленное присутствием смешанослойных фаз. При насыщении образца этиленгликолем эти рефлексы несколько меняют положение –  $10.04, 4.99$  и  $1.985 \text{ \AA}$  соответственно. Первое базальное отражение делится на два с  $d/n \approx 17.85$

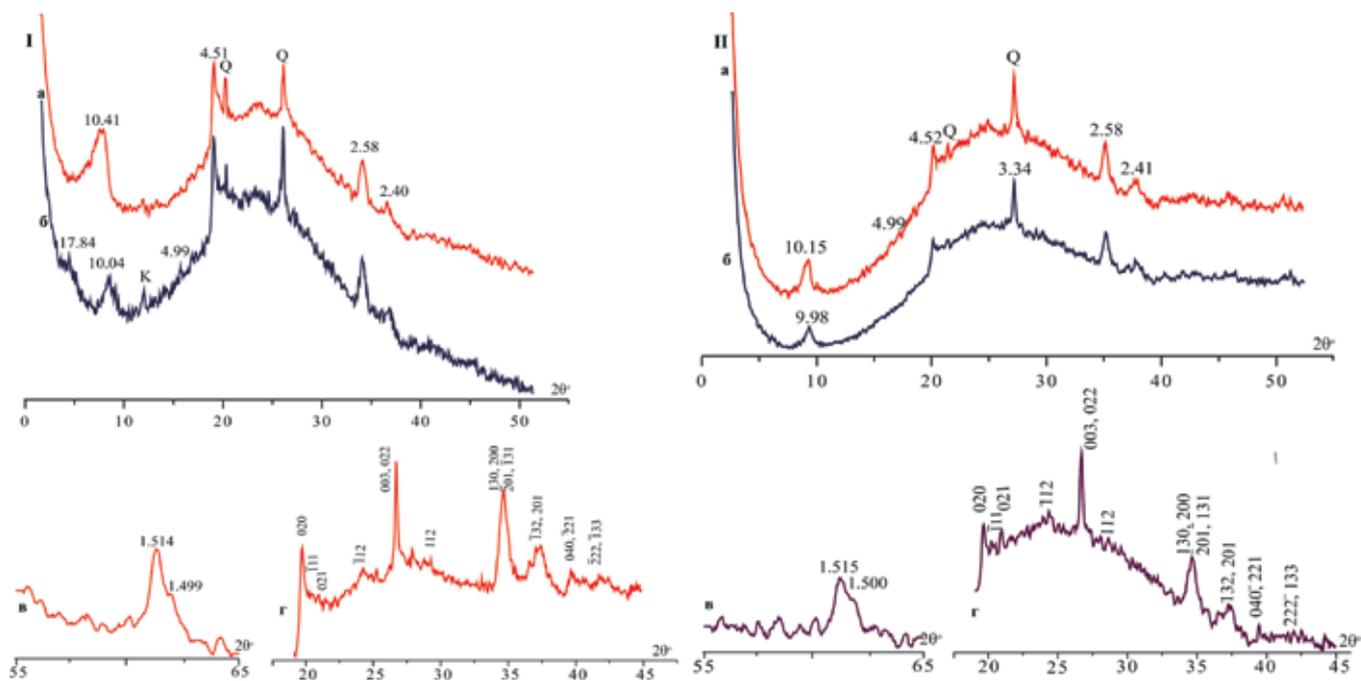


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма глауконита.

а – ориентированный воздушно-сухой образец; б – ориентированный насыщенный этиленгликолем; в – области отражений 060; г – дифракционная картина неориентированного образца. Q – кварц. I – глауконит-1 (светло-зеленые зерна), II – глауконит-2 (темно-зеленые зерна). Межплоскостные расстояния указаны в ангстремах, вертикально – индексы отражений.

Fig. 7. XRD pattern of glauconite sample.

a – oriented air-dried; б – oriented glycolated; в – 060 area; г – nonoriented sample. Q – quartz. I – glauconite-1 (light-green grains), II – glauconite-2 (dark-green grains). Spacing in angstroms, vertically – indexing.

и 10.04 Å, что указывает на присутствие в образце как разбухающей, так и неразбухающей составляющих. Область 060 на дифракционных кривых светло-зеленых глауконитовых глобул также свидетельствует о присутствии в образце несколько фаз – слюдистой (глауконитовой) с  $d_{060} \approx 1.514$  Å и нескольких смешанослойных слюда/сметитовых с  $d_{060} \approx 1.506$ – $1.495$  Å. Небазальные рефлексы глауконита крайне малоинтенсивны и диффузны. На дифрактограммах воздушно-сухих ориентированных образцов присутствуют наиболее интенсивные небазальные отражения глауконита (020), (11-2) и (13-1) с соответствующими межплоскостными расстояниями 4.54, 3.67 и 2.58 Å. Слабое базальное отражение (003) с  $d/n \approx 3.35$  Å перекрывается кварцем, зерна которого находятся в сростании с глауконитом. Кроме того, отмечаются слабые небазальные отражения: (11-1), (13-2), (112), (11-2) с  $d/n \approx 2.40, 4.37, 3.68$  и  $3.11$  Å соответственно.

Обычно критериями структурной упорядоченности глауконита являются интенсивные отражения (–112) и (112), а также хорошо разрешающиеся рефлексы (–111) и (021) (Дриц и др., 1993). Их интенсивность постепенно уменьшается с возраста-

нием числа дефектов любого типа. На дифрактограммах глауконита-1 присутствуют относительно слабые рефлексы (–112) и (112), а малоинтенсивные отражения (–111) и (021) разрешаются, но недостаточно отчетливо, что свидетельствует об относительно невысокой степени трехмерной упорядоченности минерала.

Дифракционные картины темно-зеленого глауконита (глауконит-2) несколько отличаются от описанных. Отражения минерала также диффузны и малоинтенсивны (см. рис. 7, II).

На дифрактограммах воздушно-сухого ориентированного образца присутствуют наиболее интенсивные характерные отражения глауконита (001), (020) и (131) с соответствующими межплоскостными расстояниями 10.15, 4.52 и 2.58 Å, малоинтенсивное базальное отражение (003) с  $d/n \approx 3.35$  Å перекрывается кварцевым. Кроме того, отмечаются слабые небазальные отражения: (11-1), (13-2), (112), (11-2) с  $d/n \approx 2.41, 4.37, 3.68$  и  $3.11$  Å соответственно.

При насыщении этиленгликолем первое базальное отражение (001) меняет форму и незначительно смещается в область больших углов (до 9.98 Å). Та-

кой эффект обусловлен присутствием в структуре глауконита некоторого количества разбухающих межслоевых промежутков, как и изменение формы первого базального отражения глауконита после насыщения этиленгликолем. Помимо собственно глауконита в образце диагностируется смешанослойная фаза глауконит/сметтит с содержанием разбухающей компоненты 10–15%. Дифракционная картина глауконита-2 соответствует слабоупорядоченной политипной модификации 1Md. В области отражений 060 на дифрактограмме разориентированных образцов темно-зеленого глауконита отмечается рефлекс с  $d_{060} = 1.515 \text{ \AA}$  ( $b = 9.090 \text{ \AA}$ ), характеризующий диоктаэдрический слоистый силикат глауконитового состава, а слабое отражение с  $d_{060} = 1.500 \text{ \AA}$  относится к диоктаэдрической слоистой фазе.

Основным диагностическим признаком, по которому можно отличить дефекты упаковки, связанные с поворотами слоев на углы, кратные  $(2n + 1) \times 60^\circ$  ( $n = 0, 1, 2$ ), от дефектов, обусловленных поворотами слоев на  $\pm 120^\circ$ , согласно данным В.А. Дрица с соавторами (1993), является характер распределения интенсивностей в области 20l, 13l отражений. Обычно в этом интервале у глауконитов наблюдаются два дифракционных максимума с  $d/n \approx 2.58$  и  $2.40 \text{ \AA}$ . В случае дефектов второго типа ширина этих рефлексов практически одинакова. На дифрактограммах наших образцов ширина упомянутых рефлексов примерно одинакова. Это позволяет сделать вывод, что в их структуре преобладают дефекты, связанные с поворотами слоев на  $\pm 120^\circ$ . Моделирование порошковых дифрактограмм ориентированных образцов оказалось не слишком информативным из-за низкой степени структурной упорядоченности глауконита. Тем не менее, согласно результатам моделирования для

глауконита-1, наиболее соответствует экспериментальным данным модель, представленная глауконитом (G) и глауконит/сметтитом (G/S) с фактором ближнего порядка  $R = 1$  (т. е. с некоторой степенью сегрегации) и соотношением  $G : G/S \approx 60 : 40$ . Для глауконита-2 модель несколько иная и представляет собой неупорядоченное ( $R = 0$ ) чередование 90% глауконитовых и 10% сметтитовых слоев.

### Структурно-кристаллохимические особенности изученных образцов

Кристаллохимические формулы ГСС были рассчитаны по данным СЭМ с ЭДА (табл. 1) и приведены в табл. 2. Измерения проводились в разных областях зерен, как в центре, так и в краевых частях, при этом значимых изменений состава не наблюдалось. Сумма зарядов анионного каркаса  $(O_{10}(OH)_2)^{-22}$  при расчете считается постоянной, предполагается, что железо в структуре глауконита присутствует в трехвалентной форме. Преобладающим катионом октаэдрической сетки минерала является Fe (для глауконита-1 – 0.80–0.99 формульных единиц (ф.е.), для глауконита-2 – 1.13–1.33 ф.е.), содержание октаэдрического Al меняется в пределах 0.75–0.87 и 0.27–0.44 ф.е. соответственно, а содержание межслоевого K – 0.34–0.42 и 0.60–0.66 ф.е. Состав изученных глобул (как темно-, так и светло-зеленых), по данным СЭМ с ЭДА, примерно одинаков как на сколе, так и на поверхности глобул.

### ИК-спектроскопия

Профиль и положение полос поглощения на ИК-спектрах изученных образцов типичны для глауконитов и отражают гетерогенность их катионного состава (рис. 8). Наиболее информативными с диагно-

Таблица 1. Химический состав глауконитовых зерен, мас. %

Table 1. Chemical analyses of glauconite, wt %

№ анализа	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (сумм.)	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Σ	SO <sub>2</sub>
1	51.78	7.60	24.19	3.27	0.11	6.86	94.39	0.52
2	56.36	12.58	18.81	3.26	0.34	4.01	96.35	1.64
3	52.12	8.72	21.98	3.63	0.25	6.77	93.34	–
4	52.36	8.44	24.88	3.17	0.23	7.09	96.16	0.60
5	51.74	8.54	23.86	2.41	0.12	6.57	92.64	–
6	48.11	7.63	23.61	2.75	0.27	6.78	89.33	–
7	57.12	12.61	18.58	2.93	0.08	4.65	94.93	–
8	57.31	12.88	19.08	3.55	0.21	4.61	97.00	–
9	55.86	13.28	15.58	3.80	0.51	4.20	93.91	0.85
10	57.09	12.21	19.02	3.36	0.56	4.30	96.38	0.33
11	56.21	9.10	16.82	3.12	–	4.56	90.24	0.44

Примечание. Na<sub>2</sub>O – не обнаружено; 1–6 – глауконит-2, 7–11 – глауконит-1.

Note. Na<sub>2</sub>O – not detected; 1–6 – glauconite-2, 7–11 – glauconite-1.

Таблица 2. Кристаллохимические формулы глауконита, ф.е.

Table 2. Crystal-chemical formulas of glauconite, f.u.

№ обр.	Катион								Заряд		
	Т		О				I		Т	О	I
	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Al	Mg	Σ	Ca	K			
1	3.71	0.29	1.30	0.35	0.35	2.0	0.01	0.63	15.71	5.65	0.65
2	3.78	0.22	1.33	0.27	0.39	1.99	0.02	0.60	15.78	5.58	0.64
3	3.71	0.29	1.18	0.44	0.39	2.01	0.02	0.62	15.71	5.64	0.65
4	3.66	0.34	1.31	0.36	0.33	2.0	0.02	0.63	15.66	5.67	0.67
5	3.71	0.29	1.29	0.43	0.26	1.98	0.01	0.60	15.71	5.68	0.62
6	3.65	0.35	1.35	0.33	0.31	1.99	0.02	0.66	15.65	5.66	0.70
7	3.81	0.19	0.93	0.80	0.29	2.02	0.01	0.40	15.81	5.77	0.42
8	3.76	0.24	0.94	0.76	0.35	2.05	0.01	0.42	15.76	5.80	0.44
9	3.80	0.20	0.80	0.87	0.39	2.05	0.04	0.36	15.80	5.79	0.44
10	3.79	0.21	0.95	0.75	0.33	2.03	0.04	0.36	15.79	5.76	0.44
11	3.99	0.01	0.90	0.75	0.33	1.98	—	0.41	15.99	5.94	0.41

Примечание. Т, О, I – тетраэдрические, октаэдрические и межслоевые позиции структуры соответственно.

Note. T, O, I – tetrahedral, octahedral, interlayer cations respectively.

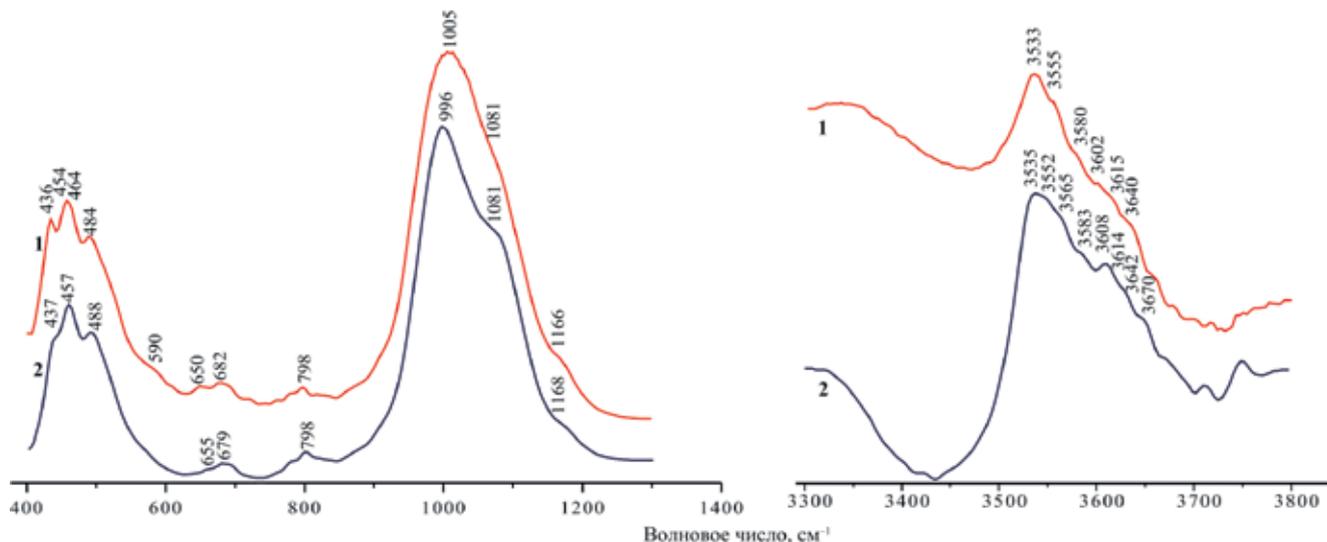


Рис. 8. ИК-спектры глауконита.

1 – глауконит-1, 2 – глауконит-2.

Fig. 8. IR-spectra of a glauconite.

1 – glauconite-1, 2 – glauconite-2.

стической точки зрения являются области деформационных и валентных колебаний Si–O (400–600 и ≈850–1200 см<sup>-1</sup>) и область валентных колебаний OH-групп (3500–3700 см<sup>-1</sup>). В области деформационных колебаний Si–O (400–600 см<sup>-1</sup>) отмечаются характерные полосы Si–O–Si при 454–457 и 464 см<sup>-1</sup>, типичные для Fe-содержащих диоктаэдрических

слоистых минералов, а также полосы Si–O–Fe (484–488 см<sup>-1</sup>) и Si–O (436–437 см<sup>-1</sup>). В области валентных колебаний Si–O наблюдаются характерные интенсивные полосы при 996–1005 и 1081 см<sup>-1</sup>.

С диагностической точки зрения особый интерес представляет область валентных колебаний OH-групп (3200–3800 см<sup>-1</sup>) (табл. 3). В этой области

**Таблица 3.** Декомпозиция ИК-спектра глауконита в области ОН валентных колебаний**Table 3.** Decomposition of FTIR spectrum of glauconite in the region of ОН stretching modes

Пик	Глауконит-1			Глауконит-2		
	$\nu_{\max}$ , $\text{cm}^{-1}$	A, %	Связанные ОН-катионы	$\nu_{\max}$ , $\text{cm}^{-1}$	A, %	Связанные ОН-катионы
1	3533	56.6	$\text{Fe}^{3+}\text{OHFe}^{3+}$	3535	52.9	$\text{Fe}^{3+}\text{OHFe}^{3+}$
2	3555	6.1	$\text{MgOHFe}^{3+}$ , $\text{AlOHFe}^{2+}$	3552	4.9	$\text{AlOHFe}^{3+}$ , $\text{MgOHFe}^{3+}$
3	3569	2.7	$\text{AlOHFe}^{3+}$	3565	5.4	$\text{AlOHFe}^{3+}$
4	3580	5.2	$\text{MgOHMg}$	3583	4.6	$\text{MgOHMg}$
5	3602	18.0	$\text{AlOHMg}$	3608	22.8	$\text{AlOHMg}$
6	3615	1.5	$\text{AlOHA1}$	3614	2.4	$\text{AlOHA1}$
7	3640	6.9	$\text{AlOHA1}$ ,	3642	5.0	$\text{AlOHA1}$
8	3658	3.0	$\text{AlOHA1}$	3670	2.0	$\text{Mg}_2\text{AlOH}$ (триокт.)

Примечание.  $\nu$  – волновое число,  $\text{cm}^{-1}$ ; A – относительная интегральная интенсивность полос поглощения.

Note.  $\nu$  – wavenumber,  $\text{cm}^{-1}$ ; A – relative integrated intensity of absorption band.

выделяется широкая полоса при 3100–3500  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям абсорбированной воды. Многочисленными исследованиями (Kodama, 1985; Slonimskaya et al., 1986; Besson, Drits, 1997) установлены взаимоотношения между волновыми числами в интервале 3500–3700  $\text{cm}^{-1}$  и локальными катионными конфигурациями вокруг ОН-групп в диоктаэдрических слюдах. Область валентных колебаний ОН-групп является результатом наложения индивидуальных полос поглощения, которые соответствуют ОН-группам, связанным с различными типами пар октаэдрических катионов (катион–ОН–катион). В рассматриваемых спектрах она представлена двумя широкими полосами поглощения, максимумы которых при ~3533–3535 и ~3614–3615  $\text{cm}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\text{Fe}^{3+}\text{OHFe}^{3+}$  и  $\text{AlOHMg}$  соответственно. В обоих спектрах первая из этих полос, включающая колебания ОН-групп, связанные с катионами Fe, значительно интенсивнее второй, относящейся к колебаниям, связанным с катионами Al и Mg.

Троицко-байновский глауконит в области валентных колебаний ОН-групп характеризуется следующими параметрами. Полос поглощения: у глауконита-2 – 3535, 3552, 3565, 3583, 3614, 3670  $\text{cm}^{-1}$ , у глауконита-1 – 3533, 3555, 3580, 3615, 3640  $\text{cm}^{-1}$  (см. рис. 8). Полосы 3500 и 3515  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие пары  $\text{Fe}^{2+}\text{OHFe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}\text{OHFe}^{3+}$ , согласно (Slonimskaya et al., 1986), в ИК-спектре наших образцов не обнаруживаются. Вероятно, полоса 3555  $\text{cm}^{-1}$  по большей части относится к группировке  $\text{MgOHFe}^{3+}$ . Результаты возможной декомпозиции ИК-спектров глауконита в области валентных колебаний ОН-групп приведены в табл. 3. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в исследованных зернах преобладает катионная пара  $\text{Fe}^{3+}\text{–Fe}^{3+}$ , связанная с ОН-группой, в меньшей степени проявляется пара Al–Mg.

Следует отметить, что в ИК-спектре темно-зеленого глауконита проявляется слабый максимум поглощения при ~3670  $\text{cm}^{-1}$ , который, по-видимому, относится к колебанию  $\text{Mg}_2\text{AlOH}$ , наблюдаемому в ИК-спектрах триоктаэдрических слюд (Дриц и др., 2010). Это также указывает на фазовую и структурную неоднородность исследуемых образцов.

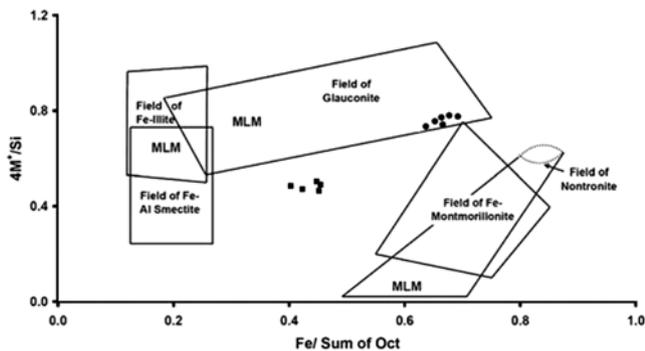
#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Присутствие в глинистой фракции пород сульфатов (гипса, ярозита, глауберита) и соединений железа (гетита) свидетельствует о гипергенных изменениях пород и образовании вторичных минералов. Преобладание разупорядоченных смешанослойных образований иллит/смектитового типа также может быть обусловлено преобразованием и разрушением исходного глинистого материала под действием кислых растворов.

Глауконит присутствует в породе не только в виде глобул, но и в глинистой фракции, судя по дифрактограммам, в составе глауконит/смектитовой фазы.

Для анализа кристаллохимических формул глауконита нами использовалась диаграмма (Meunier, El Albani, 2007) для идентификации минералов группы глауконита. На этой диаграмме фигуративные точки глауконита-2 попадают на нижнюю границу поля глауконита, а глауконита-1 – в область смешанослойных минералов иллит/Fe-смектит (рис. 9). В соответствии с классификацией глауконита по степени “зрелости” (Odin, Matter, 1981), глобулы глауконита-2 Троицко-Байновского месторождения относятся к разновидности средне-слабой зрелости, для которой содержание  $\text{K}_2\text{O}$  составляет в среднем около 6%.

Глауконит Троицко-Байновского месторождения в светло-зеленых глобулах (глауконит-1) ха-



**Рис. 9.** Положение троицко-байновского глауконита на диаграмме состава (Meunier, El Albani, 2007).

MLM – смешанослойные минералы. Темными квадратами обозначены фигуративные точки глауконита-1, темными кружками – глауконита-2.

**Fig. 9.** Position of the glauconite in a compositional diagram (Meunier, El Albani, 2007).

MLM – mixed-layered minerals. Dark squares indicate figurative points of glauconite-1, dark circles – of glauconite-2.

рактизуется высоким содержанием алюминия в октаэдрических позициях, пониженным – калия в межслоевых позициях структуры и, следовательно, пониженным межслоевым зарядом. В свою очередь, для глауконита-2 характерно более высокое содержание калия и октаэдрического железа и низкое – октаэдрического алюминия. Четкая корреляция прослеживается в глауконите между содержаниями K и октаэдрических Fe (коэффициент корреляции в кристаллохимических формулах 0.90) и Al (коэффициент корреляции –0.96). В отличие от глауконита из карбонатных отложений (Amorosi et al., 2007) в наших образцах из силикакластических пород не наблюдается корреляции между K, Si, Mg. Кальций отмечен в незначительном количестве. В некоторых образцах присутствует сера в качестве побочной примеси из-за высокого содержания сульфатов в породе. По содержанию калия изученные нами образцы глауконита-2 относятся к низкозарядным слюдистым минералам, а глауконита-1 – к смешанослойным образованиям глауконит/сметитового типа.

Данные рентгендифракционного анализа свидетельствуют о фазовой неоднородности образцов глауконита, особенно это касается светло-зеленых глобул. Можно предположить, что наблюдаемое распределение интенсивностей в ИК-спектрах глауконита также связано с высокой степенью фазовой гетерогенности этих образцов.

Проблема механизма образования глауконита обсуждается практически в каждой работе, посвященной свойствам и структуре минерала. В рабо-

тах (Odin, Matter, 1981; Odin, Fullagar 1988) обобщены представления о процессе глауконитизации и предложена на сегодняшний день широко принятая теория осаждения–растворения–перекристаллизации. Эта теория предполагает двухстадийную модель, в которой образование зрелого глауконита включает в себя две основные фазы: 1 – образование бедного калием, богатого железом глауконитового смектита (осаждение начинается в микропорах субстрата); 2 – постепенное обогащение калием с образованием богатого калием глауконита. При этом вполне возможно образование Fe-Al-смектита из ферриалюмокремнистого геля. Таким образом, процесс глауконитизации представляет собой низкотемпературный диагенетический феномен, который можно классифицировать на основе содержания K<sub>2</sub>O (Odin, Matter, 1981; Odin, Fullagar, 1988). Степень процесса образования глауконита зависит от времени пребывания глауконитовых зерен в замкнутой субкислородной, частично восстановленной микросреде на границе раздела осадок–вода или вблизи нее и, как следствие, от скорости осадконакопления (Amorosi et al., 2007; López-Quirós et al., 2020). Предложенная модель применима к широкому спектру субстратов, включая биокласты, фекальные pellets и фрагменты минералов.

Процесс образования троицко-байновских глауконитов вполне можно объяснить с помощью этой теории. Четкая корреляция между содержанием K<sup>+</sup> и Fe<sup>VI</sup>, а также обратная корреляция между K<sup>+</sup> и Al<sup>VI</sup> подтверждают обогащение калием исходного смектита и постепенное его преобразование в слюдистый минерал глауконитового состава. Наличие смектитовой составляющей в глобулах темно-зеленого глауконита (глауконит-2) может быть обусловлено неполным замещением смектита глауконитом и, соответственно, неполной зрелостью последнего. Присутствие двух видов глауконитовых глобул в одних и тех же породах может быть объяснено различным субстратом для их образования и, следовательно, различной скоростью “созревания” глауконита. Судя по степени зрелости глауконита, процесс его образования был прерван уплотнением осадка в начальной стадии диагенеза (Meunier, El Albani, 2007).

## ВЫВОДЫ

На основании изучения глауконитсодержащих пород Троицко-Байновского месторождения можно сделать следующие выводы.

1. Породы Троицко-Байновского месторождения подвергаются непрерывному преобразованию под воздействием внешних условий. Взаимодействие пород с кислыми растворами ведет к разрушению исходных минералов и появлению вторичной минерализации. В глинистой составляю-

щей пород слоистые силикаты представлены неупорядоченными смешанослойными образованиями преимущественно иллит/сметитового типа.

2. Глауконитовые зерна Троицко-Байновского месторождения имеют типичную для глауконита форму, окраску и внутреннюю структуру, их размер колеблется от 0.1 до 0.4 мм. Выделены две основные разновидности глауконита в породах зайковской свиты – светло-зеленые более крупные глобулы (глауконит-1) и темно-зеленые мелкие (глауконит-2). Кроме того, глауконит присутствует в глинистой фракции песчаников.

3. По данным детальных исследований, обе разновидности глауконита характеризуются неоднородным фазовым составом. Темно-зеленая разновидность (глауконит-2) относится к низкочargedным слюдистым минералам глауконитового состава и обладает низкой степенью структурной упорядоченности, соответствует политипной модификации 1Md, а светло-зеленая (глауконит-1) – к смешанослойным слабоупорядоченным образованиям глауконит/сметитового типа. Результаты расчета кристаллохимических формул глауконита показали, что тетраэдрические позиции структуры минерала заселены катионами Si и Al; октаэдрические – Fe, Al и Mg, межслоевые катионы представлены K, Ca.

4. На диаграмме составов (Meunier, El Albani, 2007) фигуративные точки темно-зеленых глауконитовых зерен попадают на нижнюю границу поля глауконита, а светло-зеленые – в область смешанослойных минералов иллит/Fe-сметит. Условия образования выделенных разновидностей, очевидно, также различны. Невысокое содержание  $K_2O$  (<6–7%, в среднем 4–5%) в большинстве глобул указывает на невысокую степень “зрелости” минерала (Odin, Matter, 1981).

5. Корреляция между содержанием  $K^+$  и  $Fe^{VI}$  и наличие смектитовой составляющей в глауконитовых глобулах отражает механизм образования глауконита путем обогащения калием исходного диоктаэдрического Fe-сметита.

6. Темно-зеленая разновидность глауконита Троицко-Байновского месторождения, несмотря на низкое содержание минерала в песчанике, может быть выделена и использована для определения абсолютного возраста пород. Однако эти данные могут быть не вполне достоверными из-за влияния вторичного изменения пород. Светло-зеленая разновидность не является “зрелым” глауконитом, содержит много смектитовых слоев и, следовательно, не может быть эффективно использована в данных целях.

#### Благодарности

Автор выражает благодарность М.Ф. Самотолковой и В.Н. Филиппову за помощь в проведении аналитических работ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьева Н.И., Зорина С.О., Губайдуллина А.М., Намкина Н.И., Сучкова Г.Г. (2013) Кристаллохимия и генезис глауконита из разреза “Меловатка” (сеноман, юго-восток Русской плиты). *Литосфера*, (2), 65-75.
- Бурасов Л.Г., Дворянов В.М., Казанцев Н.К. и др. (1983) Отчет по детальной разведке 4–5 участков Полдневской залежи Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин, проведенной в 1973–1983 гг. с подсчетом запасов по состоянию на 1 января 1983 г. Т. 1. ТФГИ по Уральскому федеральному округу.
- Дриц В.А., Каменева М.Ю., Сахаров Б.А., Архипенко Д.К. (1993) Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкозернистых филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 200 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. (1991) Глинистые минералы. Слюды, хлориты. *Тр. ГИН РАН*, вып. 465. М.: Наука, 176 с.
- Дриц В.А., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А., Звягина Б.Б., Дерковски А., Горькова Н.В., Покровская Е.В., Савичев А.Т., Зайцева Т.С. (2010) Природа структурно-кристаллохимической неоднородности глауконита с повышенным содержанием Mg (рифей, Анабарское поднятие). *Литология и полезн. ископаемые*, (6), 620-643.
- Зайцева Т.С., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А., Звягина Б.Б., Доржиева О.В. (2020) Структурно-кристаллохимические особенности и Rb-Sr возраст глобулярного глауконита Усть-ильинской свиты (нижний рифей, Анабарское поднятие). *Литология и полезн. ископаемые*, (6), 549-568. <https://doi.org/10.31857/S0024497X20060105>
- Ивановская Т.А., Звягина Б.Б., Сахаров Б.А., Зайцева Т.С., Покровская Е.В., Доржиева О.В. (2015) Глобулярные слоистые силикаты глауконит-иллитового состава в отложениях верхнего протерозоя и нижнего кембрия. *Литология и полезн. ископаемые*, (6), 510-537. <https://doi.org/10.7868/S0024497X15060051>
- Ивановская Т.А., Зайцева Т.С., Звягина Б.Б., Сахаров Б.А., Кочнев Б.Б., Константинова Г.В., Доржиева О.В., Покровская Е.В. (2021) Минералого-кристаллохимические и Rb-Sr изотопные данные терригенных глобулярных слоистых силикатов Маастахской свиты (нижний венд, Оленекское поднятие). *Литология и полезн. ископаемые*, (5), 436-457. <https://doi.org/10.31857/S0024497X21050037>
- Лабораторный практикум по грунтоведению. (2019) [Электронное издание сетевого распространения]. (Под ред. В.А. Королёва, В.Н. Широкова, В.В. Шаниной). М.: КДУ, Добросвет, 240 с. URL: <https://bookonlime.ru/node/4701>
- Олферьев А.Г., Алексеев А.С. Стратиграфическая схема верхнемеловых отложений Восточно-Европейской платформы. Объяснительная записка. М.: ПИН РАН, 2005. 203 с.
- Рыбникова Л.С., Рыбников П.А. (2015) Особенности формирования запасов месторождений подземных вод, эксплуатируемых дренажными системами на горно-складчатом Урале. *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*, (3), 204-219.
- Симакова Ю.С., Лютоев В.П., Лысюк А.Ю. (2019) Кристаллохимические особенности глауконита Каринского месторождения, (Южный Урал). *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*, 291(3), 41-50. <https://doi.org/10.26907/2541-7746.2019.3.41-50>

org/10.19110/2221-1381-2019-3-41-50

- Amorosi A. (1995) Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences. *J. Sediment. Res.*, **B65**(4), 419-425.
- Amorosi A., Sammartino I., Tateo F. (2007) Evolution patterns of glaucony maturity: A mineralogical and geochemical approach *Deep-Sea Research. Pt II. Topical Studies in Oceanography*, **54**(11), 1364-1374.
- Banerjee S., Chatteraj S.L., Saraswati P.K., Dasgupta S., Sarkar U., Bumby A. (2012) The origin and maturation of lagoonal glauconites: a case study from the Oligocene Maniyara Fort Formation, western Kutch, India. *Geol. J.*, **47**, 357-371. <https://doi.org/10.1002/gj.1345>
- Besson G., Drits V.A. (1997) Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-dispersed mica minerals and their infrared spectra in the OH stretching region. Pt I. Identification of the stretching bands. *Clays Clay Miner.*, **45**, 158-169.
- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso M.L.L., Gala N.E., Kogure T., Stanjek H. (2006) Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays Clay Miner.*, **54**, 761-772.
- Kodama H. (1985) Infrared spectra of minerals; reference guide to identification and characterization of minerals for the study of soils. *Res. Branch Agriculture Canada, Tech. Bull.*, 140-150.
- López-Quirós A., Sánchez-Navas A., Nieto F., Escutia C. (2020) New insights into the nature of glauconite. *Amer. Miner.*, **105**, 674-686.
- Meunier A., El Albani A. (2007) The glauconite–Fe-illite–Fe-smectite problem: a critical review. *Terra Nova*, **19**, 95-104.
- Odin G.S., Matter A. (1981) De glauconiarum origine. *Sedimentology*, **28**, 611-641.
- Odin G.S., Fullagar P.D. (1988) Geological significance of the glaucony facies. *Green Marine Clays*, **45**, 295-332.
- Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval' P.V., Müller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.-L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R. (1998) Nomenclature of the micas. *Mineral. Mag.*, **63**(2), 267-279. <https://doi.org/10.1180/minmag.1999.063.2.13>
- Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A. (2017) Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia. *Sediment. Geol.*, **355**, 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.04.006>
- Slonimskaya M.V., Besson G., Dainyak L.G., Tchoubar C., Drits V.A. (1986) Interpretation of the IR spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-stretching frequencies. *Clay Miner.*, **21**, 377-388.
- Whitton J.S., Churchman G.J. (1987) Standard methods for mineral analysis of soil survey samples for characterization and classification in NZ Soil Bureau. *NZ Soil Bureau Sci. Rep.* 79. 27 p.
- genesis of glauconite from the Melovatka section (Cenomanian, southeast of the Russian Plate). *Lithosphere (Russia)*, (2), 65-75. (In Russ.)
- Amorosi A. (1995) Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences. *J. Sediment. Res.*, **B65**(4), 419-425.
- Amorosi A., Sammartino I., Tateo F. (2007) Evolution patterns of glaucony maturity: A mineralogical and geochemical approach *Deep-Sea Research. Pt II. Topical Studies in Oceanography*, **54**(11), 1364-1374.
- Banerjee S., Chatteraj S.L., Saraswati P.K., Dasgupta S., Sarkar U., Bumby A. (2012) The origin and maturation of lagoonal glauconites: a case study from the Oligocene Maniyara Fort Formation, western Kutch, India. *Geol. J.*, **47**, 357-371. <https://doi.org/10.1002/gj.1345>
- Besson G., Drits V.A. (1997) Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-dispersed mica minerals and their infrared spectra in the OH stretching region. Pt I. Identification of the stretching bands. *Clays Clay Miner.*, **45**, 158-169.
- Burasov L.G., Dvoryanov V.M., Kazancev N.K. (1983) Report on detailed exploration of 4–5 sections of the Poldnevskaya deposit of the Troitsko-Bainovsky deposit of fire clays carried out in 1973–1983 with a calculation of reserves as of January 1, 1983. V. 1. TFGI Ural FR. (In Russ.)
- Drits V.A., Kameneva M.Y., Saharov B.A., Arhipenko D.K. (1993) Problems of determining the real structure of glauconites and related fine-grained phyllosilicates. Novosibirsk, Nauka Publ., 200 p. (In Russ.)
- Drits V.A., Kossovskaya A.G. (1991) Clay minerals. Micas, chlorites. *Tr. GIN RAS*, vyp. 465. Moscow, Nauka Publ., 176 p. (In Russ.)
- Drits V.A., Ivanovskaya T.A., Sakharov B.A., Zvyagina B.B., Derkovski A., Gor'kova N.V., Pokrovskaya E.V., Savichev A.T., Zaitseva T.S. (2010) Nature of the Structural and Crystal Chemical Heterogeneity of the Mg Rich Glauconite (Riphean, Anabar Uplift). *Lithol. Miner. Resour.*, **45**(6), 555-576 (translated from *Litol. Polezn. Iskop.*, (6), 620-643). <https://doi.org/10.1134/S0024490210060040>
- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso M.L.L., Gala N.E., Kogure T., Stanjek H. (2006) Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays Clay Miner.*, **54**, 761-772.
- Ivanovskaya T.A., Zvyagina B.B., Sakharov B.A., Pokrovskaya E.V., Zaitseva T.S., Dorzhieva O.V. (2015) Globular layer silicates of the glauconite–illite composition in upper proterozoic and lower cambrian rocks. *Lithol. Miner. Resour.*, **50**(6), 452-477 (translated from *Litol. Polezn. Iskop.*, (6), 510-537). <https://doi.org/10.1134/S002449021506005X>
- Ivanovskaya T.A., Zvyagina B.B., Sakharov B.A., Pokrovskaya E.V., Zaitseva T.S., Konstantinova G.V., Kochnev B.B., Dorzhieva O.V. (2021) Mineralogical, crystal-chemical, and Rb–Sr isotope data on terrigenous globular phyllosilicates of the Maastakh formation (lower vendian, Olenek uplift). *Lithol. Miner. Resour.* **56**(5), 418-437 (translated from *Litol. Polezn. Iskop.*, (5), 436-457). <https://doi.org/10.1134/S0024490221050035>
- Kodama H. (1985) Infrared spectra of minerals; reference guide to identification and characterization of minerals

## REFERENCES

Afanas'eva N.I., Zorina S.O., Gubaidullina A.M., Naumkina N.I., Suchkova G.G. (2013) Crystal chemistry and

- for the study of soils. *Res. Branch Agriculture Canada, Tech. Bull.*, 140-150.
- Laboratory workshop on soil science. (2019) [Electronic edition of network distribution]. (Eds V.A. Korolev, V.N. Shirokov, V.V. Shanina). Moscow, KDU, Dobrosvet, 240 p. (In Russ.) URL: <https://bookonlime.ru/node/4701>
- López-Quirós A., Sánchez-Navas A., Nieto F., Escutia C. (2020) New insights into the nature of glauconite. *Amer. Miner.*, **105**, 674-686.
- Meunier A., El Albani A. (2007) The glauconite–Fe-illite–Fe-smectite problem: a critical review. *Terra Nova*, **19**, 95-104.
- Odin G.S., Fullagar P.D. (1988) Geological significance of the glaucony facies. *Green Marine Clays*, **45**, 295-332.
- Odin G.S., Matter A. (1981) De glauconiarum origine. *Sedimentology*, **28**, 611-641.
- Olfer'ev A.G., Alekseev A.S. (2005) Stratigraphic scheme of the Upper Cretaceous deposits of the East European Platform. Explanatory note. Moscow, PIN RAN, 203 p. (In Russ.)
- Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval' P.V., Müller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.-L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R. (1998) Nomenclature of the micas. *Mineral. Mag.*, **63**(2), 267-279. <https://doi.org/10.1180/minmag.1999.063.2.13>
- Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A. (2017) Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia. *Sediment. Geol.*, **355**, 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.04.006>
- Rybnikova L.S., Rybnikov P.A. (2015) Features of the formation of reserves of groundwater deposits operated by drainage systems in the mountainous and folded Urals. *Geokologiya. Inzhenernaya Geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya*, (3), 204-219. (In Russ.)
- Simakova Yu.S., Lyutoev V.P., Lysyuk A.Yu. (2019) Crystal chemical features of glauconite Karinsky deposit (South Urals). *Vestn. IG Komi NTs UrO RAN*, **291**(3), 41-50. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2019-3-41-50>
- Slonimskaya M.V., Besson G., Dainyak L.G., Tchoubar C., Drits V.A. (1986) Interpretation of the IR spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-stretching frequencies. *Clay Miner.*, **21**, 377-388.
- Whitton J.S., Churchman G.J. (1987) Standard methods for mineral analysis of soil survey samples for characterization and classification in NZ Soil Bureau. *NZ Soil Bureau Sci. Rep.* 79. 27 p.
- Zaitseva T.S., Ivanovskaya T.A., Sakharov B.A., Zviagina B.B., Dorzhieva O.V. (2020) Structural and crystal-chemical features and rb–sr age of globular glauconite in the Ust-II'ya formation (lower riphean, Anabar uplift). *Lithol. Miner. Resour.*, **55**(6), 468-485 (translated from *Litol. Polezn. Iskop.*, (6), 549-568). <https://doi.org/10.1134/S0024490220060103>