

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС ГЛАУКОНИТА ИЗ РАЗРЕЗА “МЕЛОВАТКА” (СЕНОМАН, ЮГО-ВОСТОК РУССКОЙ ПЛИТЫ)

© 2012 г. Н. И. Афанасьева*, С. О. Зорина**, А. М. Губайдуллина*,
Н. И. Наумкина*, Г. Г. Сучкова*

*Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых
420097, г. Казань, ул. Зинина, 4

E-mail: office@geolnerud.net

**Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

E-mail: svzorina@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.12.2011 г.

В статье изложены результаты детального изучения зерен глауконита, извлеченных из морских глинистых алевролитов и песчаников меловатской свиты сеномана юго-востока Русской плиты. На основе данных лабораторного исследования глауконита с применением методов оптической и электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии, химического и термического анализов установлены структурные и химические особенности глауконита и рассчитаны кристаллохимические формулы. Уточнен механизм глауконитообразования, предложенный А. Менье и А. Эль Альбани в 2007 г. Предполагается, что глауконит меловатской свиты сформировался в результате химической диффузии ионов калия и железа через рыхлый осадок к восстановительным микросистемам, возникающим вокруг обломков органического вещества и частиц Fe-Al смектита. Источником калия явилась морская вода, железа – ферриалюмокремнистый гель, образовавшийся при разложении пепловых частиц.

Ключевые слова: глауконит, иллит, смектит, кристаллохимическая формула, генезис, химическая диффузия, сеноман, Русская плита.

ВВЕДЕНИЕ

В правом борту р. Медведица, крупного левого притока р. Дон, у д. Меловатка Жирновского района Волгоградской области можно наблюдать один из наиболее полных разрезов сеноманских отложений юго-востока Русской плиты. Стратиграфическая полнота и доступность для поверхностного изучения сделали данный разрез ценным стратиграфическим объектом – стратотипом меловатской свиты сеномана [15]. Несмотря на высокую степень стратиграфической изученности [7, 15], вещественный состав пород разреза “Меловатка” до последнего времени практически не был исследован. Известно, что сеноманские отложения центральной, восточной и юго-восточной областей Русской плиты практически повсеместно представлены глауконитсодержащими отложениями – преимущественно песчаниками и алевролитами разной степени сцементированности [15]. Изучение структурных свойств и химического состава глауконита из разреза “Меловатка”, анализ рассчитанных кристаллохимических формул и реконструкция важнейших особенностей осадкообразования на основе полученных данных, составили цель настоящего исследования.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛ

Исследованный разрез расположен в правом борту р. Медведица, в 1.2 км северо-западнее д. Меловатка (рис. 1). В левом борту оврага, впадающего в небольшой правый приток р. Медведица, протекающий через д. Меловатка, вскрывается нижняя часть меловатской свиты сеномана.

Изучение распределения глауконита в исследуемых отложениях и отбор наиболее характерных образцов производились при послойном описании разреза.

Монофракции глауконита были выделены из четырех проб: 800/1, 800/2, 800/3, 800/4. Выделение зерен производилось путем замачивания породы в воде, раздавливания ее резиновым пестиком с последующей промывкой и сушкой. Полученный материал разделялся на электромагнитном сепараторе СМС-20М. Глауконитовый концентрат подвергался доочистке под бинокулярным микроскопом МБС-9.

Зерна глауконита были рассеяны по следующим фракциям: >2.5, 1–2.5, 0.8–1.0, 0.63–0.8, 0.4–0.63, 0.315–0.4, 0.2–0.315, 0.16–0.2, 0.09–0.16, 0.063–0.09, <0.06. В результате отсева установлено, что в достаточном для детального изучения количестве присутствуют зерна размером 0.315–0.063 мм.

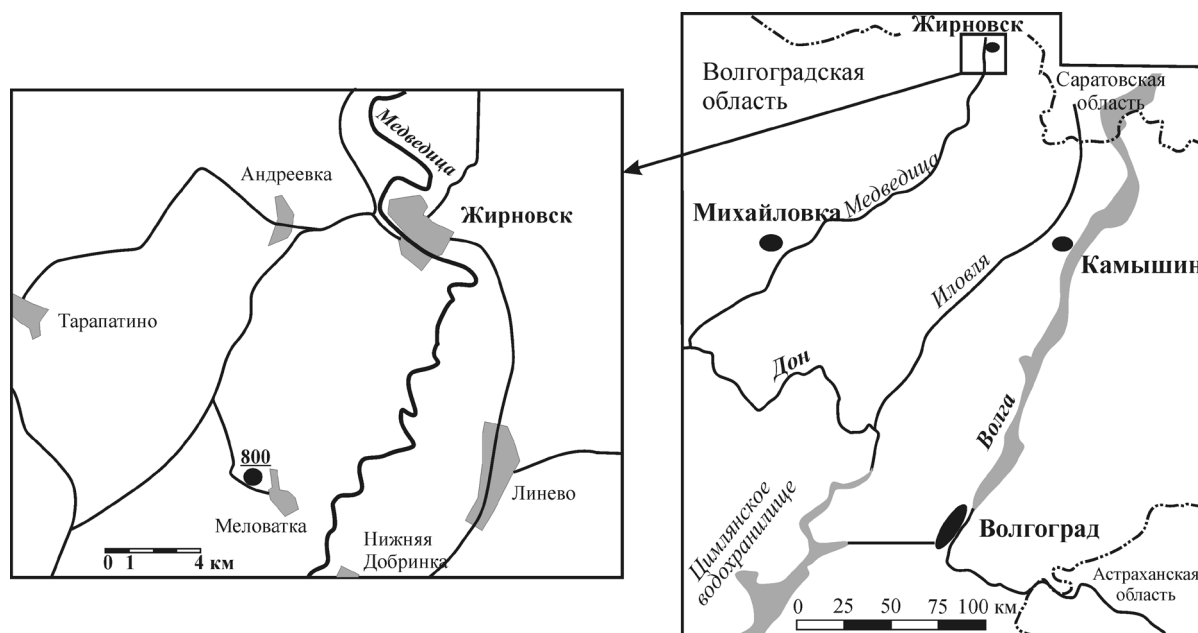


Рис. 1. Местоположение разреза “Меловатка”.

Глауконит исследован методами оптической и электронной микроскопии, рентгеновского фазового, химического, термического анализов, инфракрасной спектроскопии.

Рентгенографический анализ выполнен на аппаратурно-программном комплексе на базе рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker Axs) (аналитики Н.И. Наумкина, Ф.А. Рахимова, В.В. Власов).

Химический состав глауконитов и глауконитсодержащих пород определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре “Optima 2000DV” (Perkin-Elmer). Содержания SO_3 общ., FeO, а также потери при прокаливании (ппп) определены методом классической “мокрой” химии (аналитик О.А. Медведева).

Синхронный термический анализ проведен с использованием термоанализатора STA 409 PC Luxx. Нагрев проводился в платиновых тиглях с крышками в интервале 30–1000°C; скорость нагрева – 10 К/мин. Каждый образец исследован одновременно тремя методами: термогравиметрическим (ТГ), дифференциальным термогравиметрическим (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

Исследования глауконитов методом инфракрасной спектроскопии проведены с применением ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 при режиме съемки – TR, разрешении – 4 см^{-1} , скорости сканирования – 10 КГц.

Вышеупомянутые аналитические исследования проведены в Аналитико-технологическом сертификационном испытательном центре ФГУП “ЦНИИ-геолнеруд”.

Электронно-микроскопические изображения получены на растровом электронном микроскопе

Jeol 6380-LV А.В. Жабиным в Воронежском государственном университете.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Строение разреза “Меловатка”

Под почвенно-растительным слоем (1), мощностью 0.2 м, вскрыт разрез, имеющий следующее строение (рис. 2).

2. Песчаник серый, со слабым зеленоватым оттенком, глауконитсодержащий, мелкозернистый, глинистый, слюдистый, разной степени крепости с гнездами серого безызвестковистого алевролита. В песчанике визуально определяется 10–15% глауконита, равномерно рассеянного по породе. Текстура песчаника неупорядоченная, биотурбированная, с ходами илоедов. Слой образует в обнажении эрозионный нависающий уступ. Видимая мощность – 0.7 м.

3. Песчаник серый, со слабым зеленоватым оттенком, преимущественно кварцевый, глауконитсодержащий (до 15%), слюдистый, сильно глинистый, биотурбированный. Мощность – 1.0 м.

4. Алевролит серый, со слабым зеленоватым оттенком, глауконит-кварцевый, слюдистый, сильно глинистый, слабый, с ходами илоедов, биотурбированный. Зерна глауконита (0.1–0.3 мм) от темно-зеленого до черного цвета равномерно рассеяны по породе. Мощность – 0.5 м.

5. Алевролит серый, со слабым зеленоватым оттенком, глауконит-кварцевый, слюдистый, сильно глинистый, рыхлый, биотурбированный. Глауконит равномерно рассеян по породе. Мощность – 2.5 м.

6. Песчаник зеленовато-серый, мелкозернистый, неравномерно глинистый, крепкий (в тальвеге об-

разует уступ-водопад), глауконит-кварцевый, слабо слюдистый, с изменяющейся по простиранию мощностью (от 0.3 до 0.5 м), биотурбированный. Глауконит темно-зеленый до черного равномерно рассеян по породе. Мощность – 0.4 м.

7. Алеврит серовато-светло-зеленый, песчанистый, глауконит-кварцевый, гнездами неравномерно глинистый, слюдистый, участками слабо оже-лезненный, биотурбированный. Глауконит темно-зеленый, неравномерно рассеян по породе (не менее 15%). Мощность – 1.1 м.

8. Алевролит серый, со слабым зеленоватым оттенком, безызвестковистый, слюдистый, глини-стый, разбитый системами трещин, по поверхно-стям которых отмечаются бурые налеты лимонита. Мощность – 0.5 м.

9. Алеврит серый, со слабым зеленоватым оттенком, глауконит-кварцевый, глинистый, биотурби-рованный, с обилием ходов илоедов, со светло-серыми глинистыми корочками. Глауконит рассеян по поро-де (до 10%). Ходы илоедов образуют хаотичные пал-лочкообразные скопления. Мощность – 6.5 м.

10. Алевролит серый, с едва уловимым зелено-ватым оттенком, глауконит-кварцевый (до 10%), слюдистый, крепкий, с глинистым цементом, био-турбированный, в обнажении образует эрозионный уступ. Мощность – 0.5 м.

11. Алеврит серый, со слабым зеленоватым от-тенком, глауконит-кварцевый, сильно глинистый, слюдистый, рыхлый, биотурбированный. Зерна гла-уконита двух видов: темно-зеленые до черных, окру-глые и светло-зеленые, угловатые. Мощность – 3.5 м.

12. Алевролит светло-серый, глинистый, очень крепкий, толстоплитчатый, по поверхностям тре-щин ожелезненный, полиминеральный, без глау-конита. В тальвеге оврага слой 12 образует уступ-водопад, высотой 0.5 м.

Между подошвой слоя 12 и кровлей слоя 13 – за-дернованный интервал, мощностью 5 м.

13. Песчаник светло-серый, со слабым зеленова-тым оттенком, глауконитсодержащий, глинистый, крепкий, мелкозернистый, с линзовидными (мощ-ностью до 0.3 м) прослоями песчаника малиново-го, мелкозернистого, сливного крепкого, полимине-рального, мелкоглыбового. Мощность – 3 м.

14. Глина серая, сильно алевритистая, слюдистая, плотная, линзовидно-волнисто-микрослоистая, не-пластичная, безызвестковистая, с редкими гнезда-ми ожелезнения. Мощность – 2 м.

15. Глина светло-серая, белесая, плотная, без-ызвестковистая, сильно слюдистая. Видимая мощ-ность – 2 м.

Общая характеристика глауконитсодержащих пород

По данным рентгенофазового анализа, глауко-нитсодержащие породы состоят преимуществен-

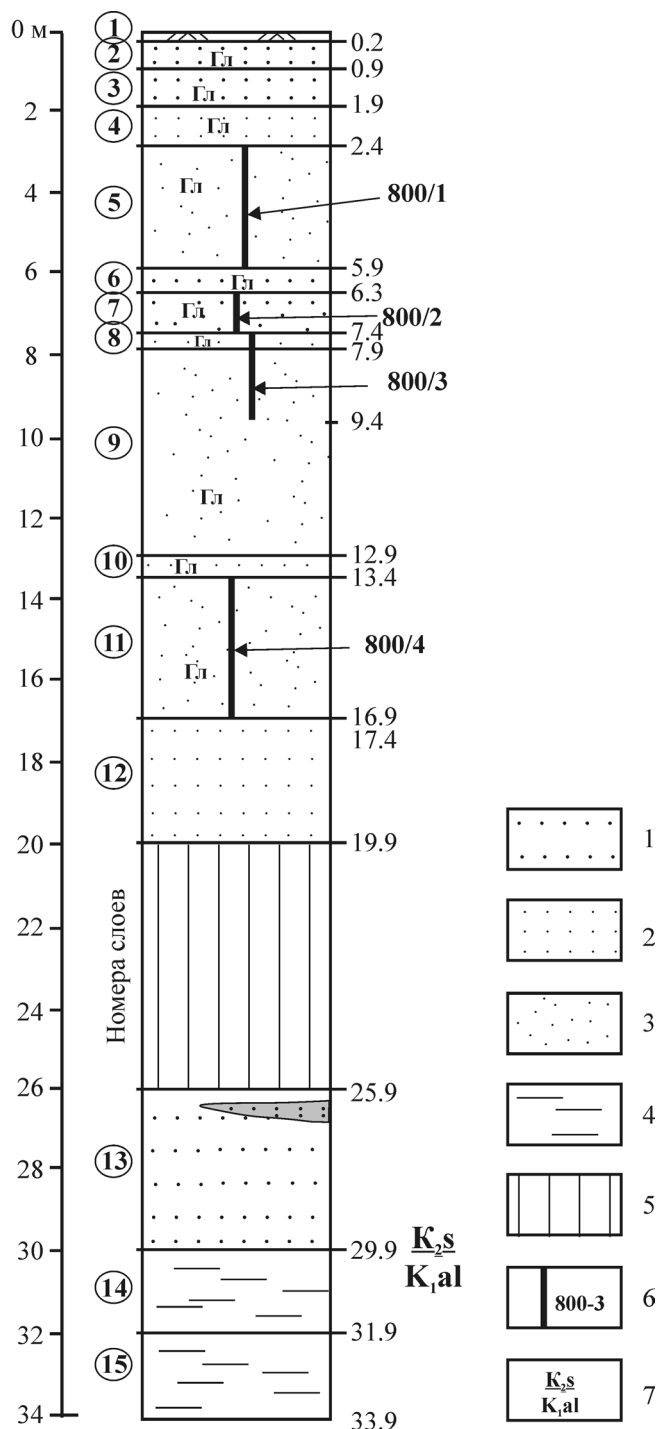


Рис. 2. Строение разреза “Меловатка” и схема его опробования.

1 — песчаник, 2 — алевролит, 3 — алеврит, 4 — глина, 5 — задернованный интервал, 6 — бороздовая проба и ее номер, 7 — граница сеноманского и альбского ярусов. Гл — глауконит.

но из кварца и глинистых минералов (иллита и смешанослойных минералов) с подчиненными со-держаниями полевых шпатов, цеолита из группы гейландита-клиноптилолита, опал-кристобалит-

Таблица 1. Химический состав глауконитсодержащих пород разреза “Меловатка”

Проба	Содержание в % на абс. сухую навеску													
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ	ппп	Сумма
800/1	84.69	0.61	4.66	3.51	0.33	0.01	0.66	0.82	0.14	1.52	0.23	<0.05	2.53	99.71
800/2	85.30	0.48	3.86	4.16	0.32	0.01	0.51	0.92	0.06	1.54	0.35	<0.05	2.17	99.68
800/3	85.21	0.66	4.11	4.23	0.36	0.01	0.49	0.86	0.09	1.60	0.26	<0.05	2.13	100.01
800/4	84.56	0.27	5.12	4.25	0.31	0.01	0.30	0.85	0.16	1.86	0.18	<0.05	2.17	100.03

тридимита. Результаты валового химического состава исследуемых пород (табл. 1) показывают высокие содержания SiO₂, что согласуется с преобладанием данного компонента в породе.

Характеристика глауконита

Основная масса зерен глауконита имеет размеры от 0.063 до 0.2 мм, темно-зеленую окраску, типично глобулярную форму (округлую, овальную, почковидную), гладкую поверхность. Незначительное количество зерен имеет неправильную форму с бугристой неровной матовой поверхностью. Зерна покрыты извилистыми, пересекающими гладкую поверхность трещинами синерезиса, заполненными белым материалом (карбонатом, цеолитом или фосфатом?).

Во фракциях >0.2 мм темно-зеленые зерна глауконита сцементированы кремнисто-глинистым веществом и образуют крепкие агрегаты.

Во фракции <0.063 мм, содержание которой не превышает 2.5%, наблюдаются обломки глауконитовых зерен темно-зеленого и черного цвета. Содержание глауконита в данной фракции не превышает одного процента.

На электронно-микроскопических снимках видна типичная для глауконитов наноструктура с хаотично распределенными чешуйками смектит-иллита, размером 1–2 мкм, имеющими изрезанные и фестончатые края (рис. 3). Чешуйки расположены неплотно и за счет этого образуют пористый каркас.

Анализ дифрактограмм ориентированных препаратов исследованных зерен глауконита показал, что они представлены диоктаэдрическим “слюда/смектит” минералом (рис. 4). Дифрактограммы препаратов в воздушно-сухом состоянии содержат серию базальных отражений (001) с межплоскостными расстояниями, равными для пробы 800/1 – 11.1 Å, 800/2 – 10.608 Å, 800/3 – 10.858 Å и 800/4 – 11.060 Å. При насыщении препаратов глицерином и прокаливании наблюдается общая тенденция к уменьшению значений *d* первого основного базального рефлекса до 10.08, 10.02, 10.01, 10.01 Å, соответственно. По методике Р. Рейнольдса и Д. Хауэра [24] рассчитано, что изученные образцы содержат разбухающие слои в количестве 10–15%.

Снизу вверх по разрезу наблюдается некоторое увеличение параметра *b*₀ этого минерала (800/1 – 9.072 Å, 800/2 – 9.060 Å, 800/3 – 9.054 Å и 800/4 – 9.060 Å), что вполне согласуется с возрастанием содержания Fe²⁺ [20, 21], установленным по результатам химического анализа меловатских глауконитов.

Рентгенографические исследования свидетельствуют о смешаннослойной высокодефектной структуре по типу “слюда/смектит”. Дефектность, вызванная разворотом слоев на углы (2*n* + 1) × 60°, отвечает структурному типу 1Md [5]. Подобная дефектность отмечена в пробах 800/2, 800/3, 800/4. В пробе 800/1 она, вероятно, определена разворотом на 2*n* × 120°.

Глауконит, как известно, представляет непрерывный ряд неупорядоченных слюда-смектитовых

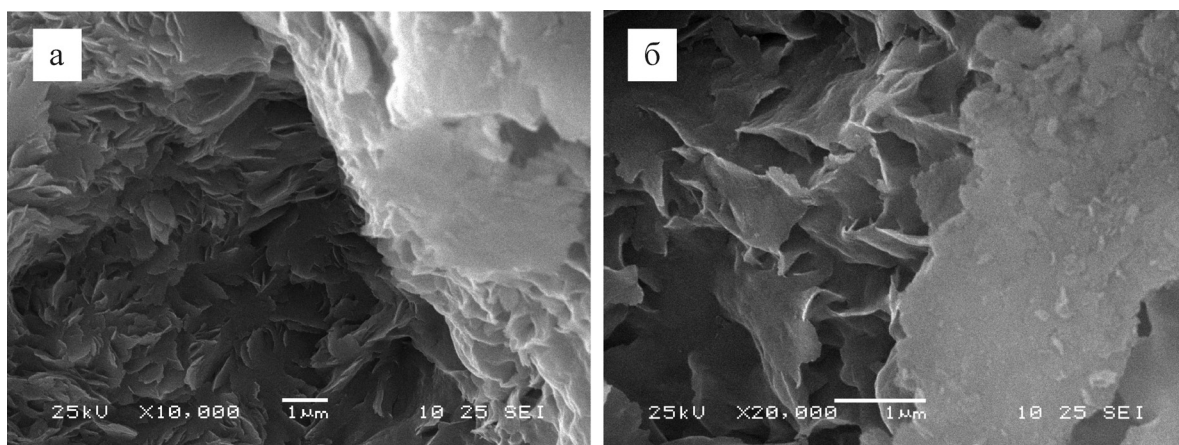


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поверхности глауконитового зерна (проба 800/1) при увеличении 10000 (а) и 20000 (б), автор снимков – А.В. Жабин (Воронежский госуниверситет).

Таблица 2. Химический состав глауконитов разреза “Меловатка”

Номер пробы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃ общ	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	Сумма
800/1	49.76	2.81	10.21	18.73	1.24	1.04	3.15	0.09	4.96	<0.05	5.7	2.23	99.92
800/2	49.21	1.47	10.61	20.13	1.04	0.64	3.31	0.05	5.38	<0.05	5.53	2.57	99.94
800/3	49.41	2.19	10.45	19.13	1.02	0.76	3.39	0.05	5.35	<0.05	5.65	2.51	99.91
800/4	52.25	0.67	9.99	19.72	0.92	0.56	2.99	0.01	4.92	<0.05	6.07	1.91	100.01
Среднее	50.16	1.79	10.32	19.43	1.06	0.75	3.21	0.05	5.15	<0.05	5.73	2.3	99.95

образований, в которых при все более интенсивном вовлечении катионов калия в структуру минерала происходит увеличение количества слюдистых пакетов. Структура минерала, таким образом, становится более упорядоченной, а сам глауконит – более зрелым [11]. Характерной особенностью глауконита является дифференцированная зрелость, степень которой отражает длительность периода “накопления” перед захоронением осадка [18].

По результатам определения содержаний K₂O в монофракциях глауконита разреза “Меловатка” (табл. 2) проведена оценка степени зрелости данного минерала. Исследованиями Г. Одина и А. Маттера [23] выделено несколько стадий диагенетического изменения глауконита – от незрелой до стадии сильных изменений, которые фиксируются по содержанию в нем K₂O. По данной шкале зрелости меловатские глаукониты относятся к категории слабо измененных, для которых содержание K₂O составляет 4–6%.

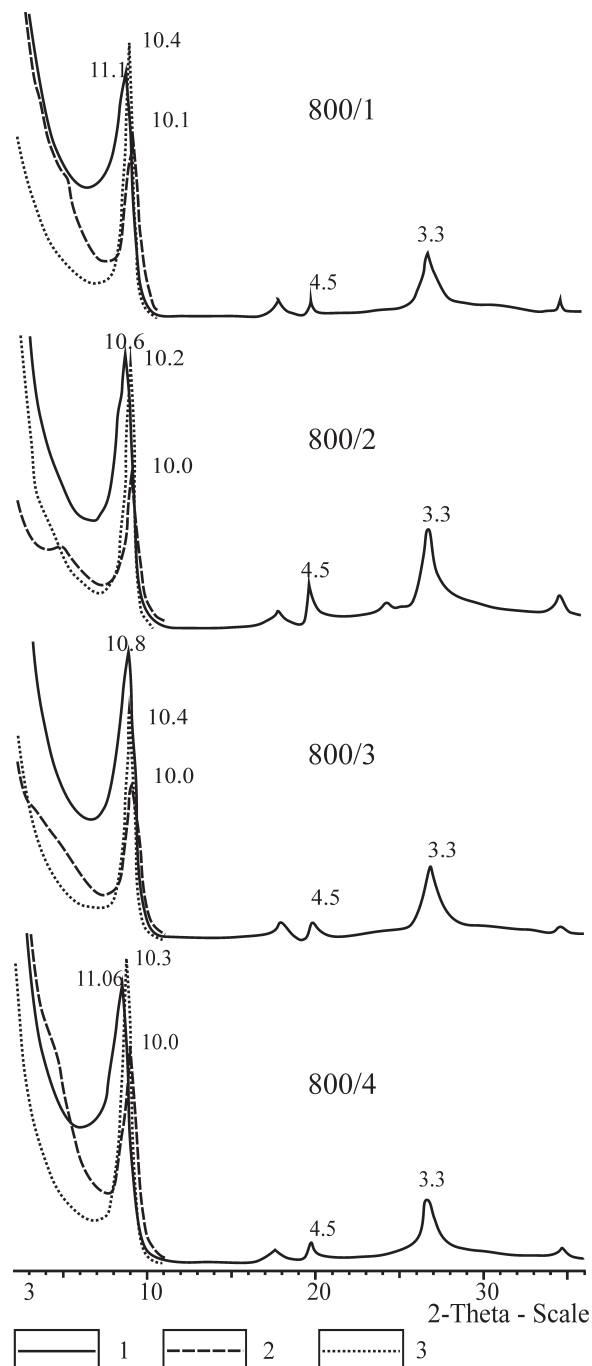
Химический состав монофракций глауконита показывает большое сходство во всех пробах. Им свойственно высокое содержание железа, которое резко преобладает над алюминием. Почти все железо присутствует в оксидной форме, содержание его составляет в среднем 19.43%. Обращает на себя внимание высокое содержание TiO₂ в глауконите (0.67–2.81%). Это может быть связано с поступлением в бассейн седиментации высокотитанистой базитовой пирокластики [16].

Синхронный термический анализ показал (рис. 5), что изучаемый глауконит характеризуется двумя четко выраженными эндотермическими эффектами. Первый, в интервале температур от 30 до 180°C с максимумом при 130°C, соответствует выделению адсорбционной влаги. Потеря веса при этом составляет 3.25–4.35%.

Второй, менее интенсивный эндотермический эффект в среднетемпературной области 400–660°C с максимумом при 520–530°C, обусловлен выделением кристаллизационной воды. Потеря веса составляет 3.60–3.91%. Температурный интервал данного эффекта характерен для слюд.

Наличие широкого экзотермического максимума в интервале 180–400°C с соответствующей потерей веса в 1.27–1.35%, свидетельствует о присутствии в образцах органического вещества [8].

Общая потеря веса в образцах, содержащих отмеченные примеси, составляет 8.72–9.95%. Доста-

**Рис. 4.** Дифрактограммы ориентированных препаратов глауконита.

1 – в воздушно-сухом состоянии, 2 – при насыщении глицерином, 3 – при прокаливании до 500°C.

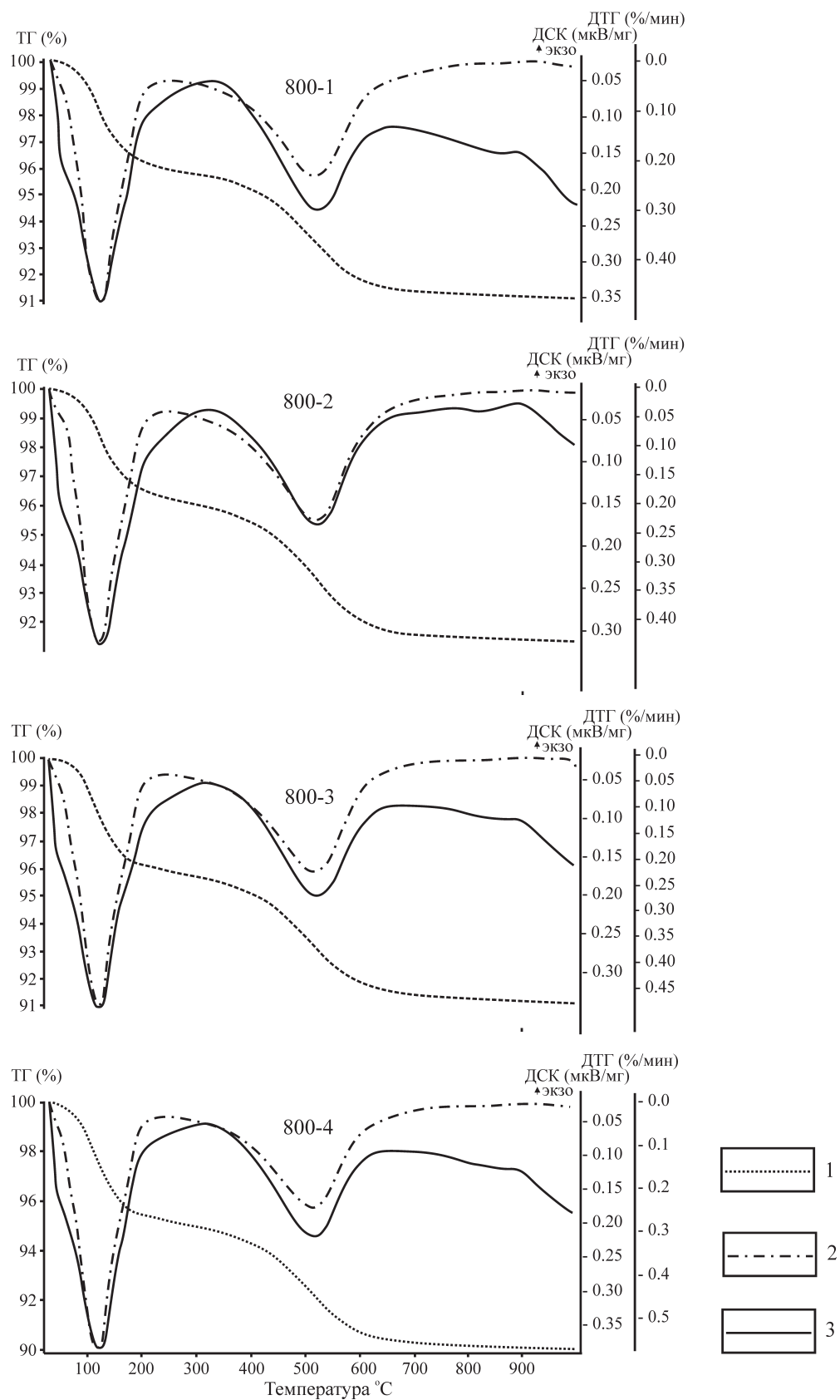


Рис. 5. Результаты термического анализа монофракций глауконита.

1 – термогравиметрия (ТГ), 2 – дифференциальная термогравиметрия (ДТГ), 3 – дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

точно высокие значения потери веса указывают на то, что глауконит содержит смешаннослойную разбухающую смектит-иллитовую фазу.

Полученные количественные данные о потере веса при выделении высокотемпературной воды использованы при расчете кристаллохимических формул глауконитов.

Изучение глауконитов методом ИК-спектоскопии позволило выявить некоторые особенности их тонкой структуры (рис. 6). Для ИК-спектров поглощения исследуемых зерен в целом характерны полосы деформационных колебаний Si–O (500, 465, 437 см⁻¹), которые свидетельствуют о диоктаэдричности минерала [14].

Присутствие полосы поглощения при 1625–1660 см⁻¹ деформационных колебаний свободных молекул воды связано с высокой дисперсностью минерала и присутствием в его структуре смектиновых межслоевых промежутков.

В области валентных колебаний OH⁻ групп наблюдаются широкие полосы при 3200–3600 см⁻¹, относящиеся к колебаниям абсорбированной воды, и осложняющая эти широкие полосы менее интенсивная полоса поглощения с частотой 3530 см⁻¹, которую можно отнести к Fe³⁺ [5]. Отсутствие характерной для глауконита полосы 3600 см⁻¹ объясняется крайне низким содержанием Al³⁺ в октаэдрическом слое.

Широкая полоса поглощения при 1450 см⁻¹ характерна для карбонатного вещества. Максимумы поглощения в области 2960, 2925, 2850 см⁻¹ и 2960, 2875, 2840 см⁻¹ (800/1) относятся к органическим примесям.

Кристаллохимические формулы

Усредненные кристаллохимические формулы изученных проб глауконита рассчитывались по данным полного силикатного химического анализа, на основе предположения о постоянстве анионного каркаса O₁₀(OH₂)⁻²² на половину элементарной ячейки. Этот метод наиболее обоснован, так как в кристаллической структуре минералов число атомов кислорода на ячейку всегда остается постоянным независимо от характера изоморфных замещений; а структур с дефицитным числом атомов кислорода практически не встречается [5, 6].

Полученные кристаллохимические формулы (табл. 3) свидетельствуют о том, что в октаэдричес-

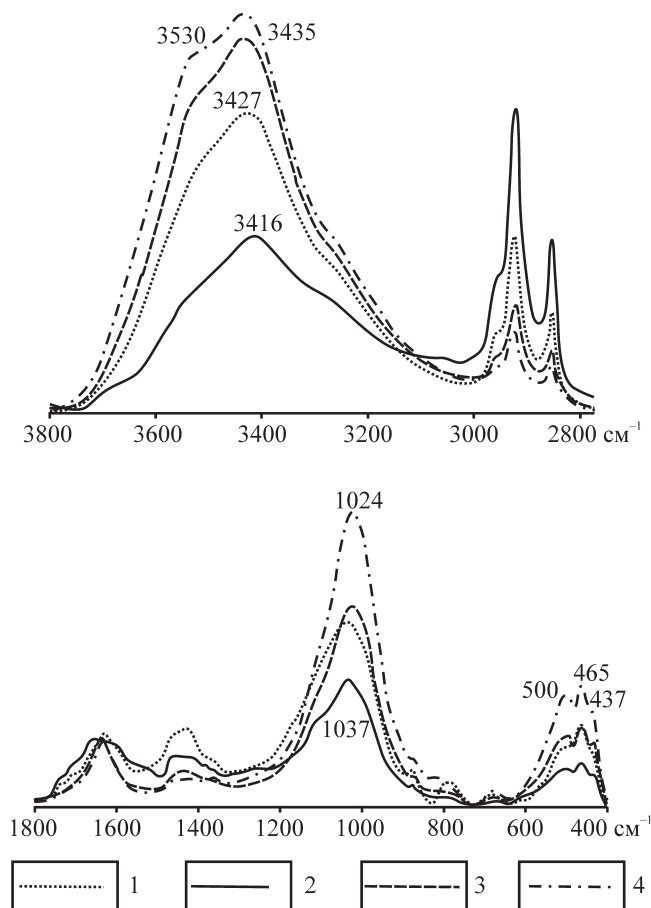


Рис. 6. ИК-спектры глауконитов.

Пробы: 1 – 800/1, 2 – 800/2, 3 – 800/3, 4 – 800/4

ких позициях 2:1 слоев минерала преобладающим катионом является Fe³⁺ (0.96–1.03 формульных единиц (ф.е.)). Степень железистости n, равная Fe³⁺/(Fe³⁺+Al), находится в пределах 0.46–0.48 при содержании октаэдрических катионов Al от 0.63 до 0.66 ф.е., Mg – от 0.30 до 0.33 ф.е. Тетраэдрические позиции заселены катионами Si, Al и Ti. Межслоевые катионы представлены K, Na и Ca. Содержание катионов K незначительно (0.42 до 0.47 ф.е.). Эти особенности позволяют отнести изученные минералы к низкокалиевым высокожелезистым разновидностям глауконита.

Кристаллохимические формулы меловатских глауконитов представлены ниже.

Таблица 3. Формульные единицы катионной части меловатских глауконитов

Номер пробы	Катионы									
	тетраэдрические			октаэдрические				межслоевые		
	Si	Al	Ti	Mg	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	K	Na	Ca
800/1	3.39	0.47	0.14	0.32	0.07	0.96	0.66	0.43	0.01	0.08
800/2	3.39	0.53	0.08	0.33	0.06	1.03	0.63	0.47	0.01	0.09
800/3	3.38	0.51	0.11	0.33	0.06	0.98	0.64	0.47	0.01	0.06
800/4	3.53	0.44	0.03	0.30	0.05	1.00	0.66	0.42	0.002	0.04

Проба 800/1:
 $(\text{Na}_{0.01}\text{K}_{0.43}\text{Ca}_{0.08}[\text{H}_3\text{O}]^{+0.2})_{0.99}(\text{Mg}_{0.32}\text{Fe}^{2+}_{0.07}\text{Fe}^{3+}_{0.96}\text{Al}_{0.66})_{2.01}(\text{OH})_2[\text{Al}_{0.47}\text{Si}_{3.39}\text{Ti}_{0.14}\text{O}_{10}]1.3\text{H}_2\text{O}$
 Проба. 800/2:
 $(\text{Na}_{0.01}\text{K}_{0.47}\text{Ca}_{0.05}[\text{H}_3\text{O}]^{+0.18})_{0.95}(\text{Mg}_{0.33}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{1.03}\text{Al}_{0.63})_{2.05}(\text{OH})_2[\text{Al}_{0.53}\text{Si}_{3.39}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_{10}]1.27\text{H}_2\text{O}$
 Проба 800/3:
 $(\text{Na}_{0.01}\text{K}_{0.47}\text{Ca}_{0.06}[\text{H}_3\text{O}]^{+0.19})_{0.98}(\text{Mg}_{0.33}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.968}\text{Al}_{0.64})_{2.01}(\text{OH})_2[\text{Al}_{0.51}\text{Si}_{3.38}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_{10}]1.29\text{H}_2\text{O}$
 Проба 800/4:
 $(\text{Na}_{0.002}\text{K}_{0.42}\text{Ca}_{0.04}[\text{H}_3\text{O}]^{+0.25})_{1.00}(\text{Mg}_{0.30}\text{Fe}^{2+}_{0.05}\text{Fe}^{3+}_{1.00}\text{Al}_{0.66})_{2.01}(\text{OH})_2[\text{Al}_{0.04}\text{Si}_{3.53}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_{10}]1.36\text{H}_2\text{O}$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для анализа кристаллохимических формул глауконита весьма удобной и показательной оказалась диаграмма, разработанная А. Менье и А. Эль Альбани [22] для решения проблемы идентификации железосодержащих глинистых минералов: глауконита, Fe-иллита и Fe-сметита (рис. 7). В основу диаграммы положена зависимость отношения $M^{+}/4\text{Si}$ от отношения $\text{Fe}/\text{Sum octa.}$ (где M^{+} – межслоевой заряд; 4Si – ф.е. Si, деленная на 4; $\text{Fe}/\text{Sum octa.}$ – отношение ф.е. Fe к сумме октаэдрических катионов). Авторы диаграммы нанесли фигуративные точки железосодержащих

глинистых минералов, местоположение которых определено посредством математической обработки их структурных формул, принятых согласно дефинициям IAPFA [19].

Залитые области диаграммы отвечают калькуляциям вышеприведенных параметров по химическим анализам большого количества конкретных проб, обобщенным авторами диаграммы по литературным данным (рис. 7).

По рассчитанным значениям формульных единиц меловатские пробы попадают в центральную часть области глауконита.

Положение точек в данной части глауконитового поля может свидетельствовать, вероятно, о медленном созревании глауконитовых зерен с постепенным увеличением иллитовых слоев в структуре минерала [22]. Степень зрелости меловатских глауконитов установлена по низким содержаниям K_2O как слабая.

Вопрос о генезисе и механизме образования глауконита обсуждается практически в каждой публикации, посвященной его свойствам и структуре. В качестве одного из возможных механизмов глауконитообразования исследователями предлагается выпадение смектит-иллитовых глобул из кремнисто-железистого геля, образующегося за счет растворения вулканических стекол [11].

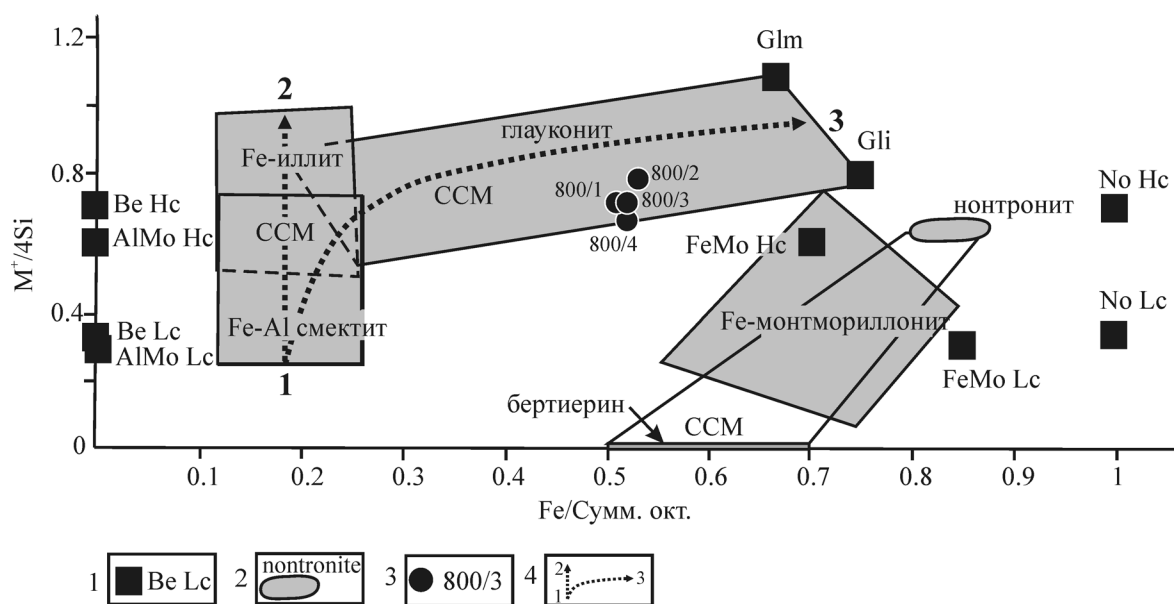


Рис. 7. Диаграмма Менье-Эль Альбани [22], отражающая области железосодержащих глинистых и смешанослойных минералов в зависимости от отношения суммарного межслоевого заряда к 1/4 ф.е. кремния и отношения ф.е. железа к сумме октаэдрических катионов.

1 – фигуративная точка железосодержащего глинистого минерала, обозначенного согласно табл. 2 из Менье и Эль Альбани [22]; Glm – глауконит (слюда), Gli – глауконит (иллит), No Hc – нонтронит высокозарядный, No Lc – нонтронит низкозарядный, FeMo Hc – Fe-монтмориллонит высокозарядный, FeMo Lc – Fe-монтмориллонит низкозарядный, Be Hc – бейделлит высокозарядный, Be Lc – бейделлит низкозарядный, AlMo Hc – Al-монтмориллонит высокозарядный, AlMo Lc – Al-монтмориллонит низкозарядный, CCM – смешанослойные минералы; 2 – область диаграммы, соответствующая железосодержащему глинистому минералу; 3 – фигуративная точка меловатского глауконита и номер пробы; 4 – скорость процессов минералообразования: 1-2 – быстрое смектит-иллитовое преобразование, 1-3 – медленная химическая диффузия с переходом Fe-Al смектита в глауконит.

Весьма убедительные, на наш взгляд, аргументы о возможном механизме образования глобуль глауконита приведены в статье А. Менье и А. Эль Альбани [22]. Авторы предполагают, что глауконитообразование происходит в процессе химической диффузии, т.е. при миграции ионов калия и железа, содержащихся в морской воде и в растворяющихся обломочных минералах, через рыхлый морской осадок к восстановительной микросистеме, возникающей вблизи обломка органики. Такой механизм объясняет характерную для зерен глауконита зональную гетерогенность состава, смешанослойность его структуры, а также допускает возможность глауконитообразования как в песчаных и алевроитовых, так и в глинистых осадках. Предполагается, что источником вещества для образования глауконита является Fe-Al смектит (рис. 7).

Дополняя разработанную авторами модель, следует отметить, что **Fe-Al смектит образуется из ферриалюмокремнистого геля** – продукта разложения вулканических стекол [1, 9, 11, 12]. Кроме того, логично предположить, что ферриалюмокремнистый гель может являться источником растворимого железа, ионы которого мигрируют к восстановительным очагам и включаются в процесс глауконитообразования. О парагенезе глауконита с минералами типично вулканогенно-осадочного генезиса и его связи с вулканизмом неоднократно упоминалось [2, 9, 10, 17]. Примечательно, что глауконит в рассматриваемых слоях ассоциирует с цеолитом группы гейландита-клиноптилолита и опал-кristобалит-тридимитовой фазой. Формирование данной ассоциации многими исследователями связывается с диагенезом пирокластики, а сама ассоциация названа “камуфлированной пирокластикой” [9, 13].

Предполагается, что глауконит меловатской свиты сформировался в результате химической диффузии ионов калия и железа через рыхлый осадок к восстановительным микросистемам, возникающим вокруг обломков органического вещества и частиц **Fe-Al смектита**. **Источником ионов калия** явилась морская вода, а **железа и Fe-Al смектита** – ферриалюмокремнистый гель, образующийся при разложении пепловых частиц. На присутствие гелевидного вещества указывает наличие в минеральном составе глауконитсодержащих пород продукта его частичной раскристаллизации – опал-кristобалит-тридимитовой фазы. Учитывая, что в составе меловатских глауконитов присутствует смектитовая компонента, а степень их зрелости оценена как слабая, вполне вероятно, что процесс глауконитизации был прерван цементацией или уплотнением осадка в начальной стадии диагенеза [22]. В связи с этим не произошло полного упорядочения структуры минерала с замещением смектитовых слоев иллитовыми.

Таким образом, детальное изучение глауконита, являющегося минералом-индикатором скорости

диагенетического преобразования осадка, показало, что глауконитсодержащие алевроиты и песчаники меловатской свиты находятся на начальной стадии диагенеза.

ВЫВОДЫ

1. Исследованный фрагмент разреза меловатской свиты сеномана, мощностью 34 м, представлен морскими глинистыми алевролитами и песчаниками разной степени сцементированности – от рыхлых до крепких, глауконитсодержащими, биотурбированными. Визуальное содержание глауконита составляет 5–15%.

2. Проведенное детальное комплексное изучение монофракций глауконита, извлеченных из алевролитов и песчаников, позволило установить особенности его химического состава и структуры. Основная масса зерен глауконита имеет размеры от 0.063 до 0.2 мм, темно-зеленую окраску и типично глобулярную форму. Зерна рассечены трещинами синерезиса. Под электронным микроскопом глауконит представлен хаотично распределенными чешуйками смектита-иллита, размером 1–2 мкм, имеющими изрезанные и фестончатые края. Рентгеновский фазовый анализ показал, что это диоктаэдрический “слюда/смектит”, минерал с количеством разбухающих слоев до 15% и высокодефектной структурой. К числу важнейших особенностей химизма исследованных глауконитов отнесено высокое содержание железа, резко преобладающее над алюминием. Почти все железо присутствует в оксидной форме, содержание его составляет в среднем 19.43%. Глаукониты отличаются повышенной титанитостью (TiO_2 – до 2.8%), указывающей на присутствие в осадке базитовой пирокластики [16]. По содержаниям K_2O они отнесены к слабо зрелым. По данным синхронного термического анализа, установлено количество адсорбционной и кристаллизационной воды в структуре минерала.

3. Результаты аналитических исследований легли в основу расчета кристаллохимических формул глауконитов. Тетраэдрические позиции заселены катионами Si, Al и Ti; октаэдрические – Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al и Mg; межслоевые катионы представлены K, Na и Ca.

4. Анализ кристаллохимических формул с применением диаграммы Менье – Эль Альбани [22] показал, что по рассчитанным значениям формульных единиц и зарядов межслоевых катионов меловатские пробы попадают в центральную часть области глауконита. Положение точек в данной части глауконитового поля может свидетельствовать, вероятно, о медленном созревании глауконитовых зерен с постепенным увеличением иллитовых слоев в структуре минерала [22].

5. Наиболее вероятным механизмом глауконитообразования признана химическая диффузия, пред-

ложенная А. Менье и А. Эль Альбани [22]. Дополняя данный механизм результатами изучения меловатских глауконитов, мы предполагаем, что исследованные глаукониты сформировались в результате химической диффузии ионов калия и железа через рыхлый осадок к восстановительным микросистемам, возникающим вокруг обломков органического вещества и частиц Fe-Al смектита. Ферриалюмокремнистый гель, образующийся при разложении пепловых частиц, вероятно, является не только источником железа при глауконитообразовании, но и таких реакционно способных фаз, выявленных в составе меловатских пород, как Fe-Al смектит и опал-кристобалит-тридимит.

6. Структурные и химические особенности глауконита позволяют рассматривать его в качестве индикатора степени и скорости диагенетического преобразования осадка. Полученные в ходе исследования данные свидетельствуют о том, что седиментогенез пород, слагающих разрез "Меловатка", происходил с низкой скоростью. Глауконитсодержащие алевроиты и песчаники меловатской свиты сначала подверглись слабому диагенетическому преобразованию, а затем вся толща испытала мощный предтуронский размыв.

Авторы благодарны Д.А. Рубану (Южный федеральный университет) за помощь с литературой и А.В. Жабинку (Воронежский госуниверситет) за предоставленные электронно-микроскопические снимки глауконитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьева Н.И., Зорина С.О. К вопросу о происхождении глин киевской свиты эоцена Русской плиты // Актуальный вопросы литологии: мат-лы 8 Уральского литолог. совещ. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. С. 28–30.
2. Гептнер А.Р., Ивановская Т.А., Покровская Е.В., Кураленко Н.П. Глауконит из вулканотерригенных отложений палеогена Западной Камчатки // Литология и полез. ископаемые. 2008. № 3. С. 255–279.
3. Дриц В.А., Дайняк Л.Г., Слонимская М.В. Методика расчета кристаллохимических формул Fe-содержащих слоистых силикатов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 12. С. 87–98.
4. Дриц В.А., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А. и др. Природа структурно-кристаллохимической неоднородности глауконита с повышенным содержанием Mg (рифей, Анабарское поднятие) // Литология и полез. ископаемые. 2010. № 6. С. 620–643.
5. Дриц В.А., Каменева М.Ю., Сахаров Б.А. и др. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкозернистых филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 200 с.
6. Звягин Б.Б. Расчет структурных химических формул // Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. М.: Госгеолтехиздат, 1957. С. 298–302.
7. Зозырев Н.Ю. Меловатская свита (сеноман правобережного Поволжья): новые данные по стратиграфическому положению и объему // Известия Саратовского университета. Сер. Науки о Земле. 2006. Т. 6, Вып. 1. С. 39–48.
8. Корнева Т.А., Николаева И.В. Термические исследования глауконита и зернистых аутигенных глауконитоподобных силикатов // Глауконит в современных, нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М.: Наука, 1971. С. 132–144.
9. Коссовская А.Г. Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций // Литология и полез. ископаемые. 1975. № 2. С. 23–44.
10. Липкина М.И. Глауконит – продукт подводного вулканизма // Литология и полез. ископаемые. 1980. № 4. С. 44–54.
11. Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю. К вопросу о генезисе океанических глауконитов // Литология и полез. ископаемые. 1981. № 5. С. 91–97.
12. Муравьев В.И. О генезисе опок // Литология и полез. ископаемые. 1973. № 4. С. 94–106.
13. Муравьев В.И. Минеральные парагенезы глауконитово-кремнистых формаций. М.: Наука, 1983. 208 с.
14. Николаева И.В., Сенин Ю.М., Голубова Г.А. Фациальная изменчивость аутигенных силикатов в связи с особенностями осадкообразования на шельфе западной Африки // Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М.: Наука, 1971. С. 7–51.
15. Олферьев А.Г., Алексеев А.С. Стратиграфическая схема верхнемеловых отложений Восточно-Европейской платформы. Объяснительная записка. М.: ПИН РАН, 2005. 203 с.
16. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
17. Білоніжка П.М. Сліді вулканізму в палеогенових відкладах Гірського Криму (за даними мінералогічних досліджень) // Вісник Львів. ун-ту. Серія геологічна. 2002. Вип. 16. С. 96–101.
18. Amorosi A. Glaucony and verdine // Encyclopaedia of Sediments and Sedimentary Rocks / Middleton G.V. (Ed.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2003. P. 331–333.
19. Bailey S.W. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals // Amer. Mineral. 1980. V. 65. P. 1–7.
20. Bailey S.W., Brindley G.W., Kodama H., Martin R.T. Report of the Clay minerals society Nomenclature committee for 1977 and 1978 // Clays and Clay Minerals. 1979. V. 27, № 3. P. 238–239.
21. Buckley H.A., Bevan J.C., Brown K.M. et al. Glauconite and seladonite: two separate minerale species // Mineral. Mag. 1978. V. 42, № 323. P. 373–382.
22. Meunier A., El Albani A. The glauconite–Fe-illite–Fe-smectite problem: a critical review // Terra Nova. 2007. V. 19. P. 95–104.
23. Odin G.S., Matter A. De glauconiarum origine // Sedimentology. 1981. V. 28. P. 611–641.
24. Reynolds R.C., Hower J. The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites // Clays and Clay Minerals. 1970. V. 18. P. 25–36.

Рецензент М.Т. Крупенин

Crystal chemistry and genesis of glauconite from “Melovatka” section (Cenomanian, of South-Eastern Russian plate)

N. I. Afanasjeva*, S. O. Zorina**, A. M. Gubaidullina*, N. I. Naumkina*, G. G. Suchkova*

**Central Scientific Research Institute of Geology of Industrial Minerals*

***Kazan (Volga Region) Federal University*

The results of lithological and analytical detailed study of glauconite pellets extracting from marine clay-rich siltstones and sandstones of the Cenomanian Melovatskaya formation of the South East Russian Plate are described in the article. The laboratory investigation of glauconite was conducted by methods of optical and electron microscopy, X-Ray diffraction, IR-spectroscopy, chemical and thermal analysis. These results formed the basis for specific chemical characteristics, crystal structure determining and the crystal-chemical formula calculations. The mechanism of formation of glauconite developed by **A.Meunier & A.El Albani (2007)** is updated. It is proposed that glauconite is formed by chemical diffusion of K^+ and Fe^+ ions through unconsolidated sediments inside the reductive microsystems around organic debris and Fe-Al smectite particles. The source of K ion was sea water. The Fe ions migrate from ferric-alumina-silica gel forming by ash particles dissolution.

Key words: *glauconite, illite, smectite, crystal-chemical formula, genesis, chemical diffusion, the Cenomanian, Russian Plate.*