

ГЛОБУЛЯРНЫЕ СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ ГЛАУКОНИТ-ИЛЛИТОВОГО РЯДА В КЕМБРИЙСКИХ И ОРДОВИКСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОСТОЧНОЙ БАЛТИКИ (СЕВЕРНАЯ ЭСТОНИЯ, ЗАПАДНАЯ ЛИТВА, ЗАПАДНАЯ ЛАТВИЯ)

© 2023 г. Т. А. Ивановская^{а, *}, Б. А. Сахаров^{а, **}, Т. С. Зайцева^{б, ***}

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

^бИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: tat.ivanovskaya2012@yandex.ru

**e-mail: sakharovb@gmail.com

***e-mail: z-t-s@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

После доработки 31.07.2022 г.

Принята к публикации 02.11.2022 г.

В работе впервые рассматриваются минералогические, структурно-кристаллохимические и изотопно-геохронологические особенности глобулярных слоистых силикатов глауконит-иллитового ряда (ГСС) – из нижнего кембрия Северной Эстонии и Западной Литвы, из среднего кембрия Западной Латвии, а также из нижнего ордовика Эстонии и Западной Латвии. Степень алюминированности ГСС ($K_{Al} = {}^VI Al / [{}^VI Fe^{3+} + {}^VI Al]$) варьирует от 0.27 до 0.59, что позволяет относить их к глауконит-иллитовому ряду, в котором ГСС представлены преимущественно глауконитами ($K_{Al} = 0.27–0.46$) и одним образцом Al-глауконита ($K_{Al} = 0.59$). Содержание K_2O в минералах составляет 7.12–7.90%. Впервые, методом моделирования дифракционных картин ориентированных препаратов ГСС, в исследованных образцах определены: содержание разбухающих слоев (4–13%), их типы (смектитовые, вермикулитовые) и характер чередования ($R = 0$ и $R = 2$). Моделирование дифракционных картин от неориентированных препаратов, позволило установить для исследованных ГСС степень трехмерной упорядоченности и среднее значение параметра элементарной ячейки b (9.056–9.094) Å, а также выяснить особенности распределения слагающих их индивидуальных слюдястых разновидностей. На основе этих данных установлена микрогетерогенность кембрийских и ордовикских ГСС и проведено сравнение с гетерогенностью в изученных ранее рифейских ГСС [Дриц и др., 2013]. Полученные Rb-Sr и K-Ar датировки для изученных образцов, а также опубликованные ранее данные для нижнекембрийских образцов, оказались “омоложенными” по сравнению с возрастными рамками, принятым для кембрия и нижнего ордовика [Gradstein et al., 2020]. Обсуждается связь кембрийских и нижнеордовикских “омоложенных” изотопных датировок с обнаруженной гетерогенностью ГСС, возможные причины ее возникновения.

Ключевые слова: глауконит, минералогия, кристаллохимия, нижний и средний кембрий, нижний ордовик, гетерогенность глобулярных слоистых силикатов, Rb-Sr возраст.

DOI: 10.31857/S0024497X22700057, **EDN:** IIVTQS

В процессе формирования осадочных пород, минералы, входящие в их состав, как правило, претерпевают существенные химические и структурные преобразования. Различные этапы этих преобразований могут быть датированы изотопными методами, поскольку они обычно сопровождаются “трансформацией” изотопно-геохронологических систем. Глобулярные слоистые силикаты (ГСС) – один из важнейших источников изотопно-геохронологической информации о начальных этапах формирования и последующих

преобразованиях различных типов осадочных пород.

Присутствие в породах аутигенных ГСС определяет потенциальную возможность их использования для изотопно-геохронологического изучения раннего диагенеза, близкого ко времени отложения осадков. Глобулярные слоистые силикаты, полностью преобразованные под воздействием постдиагенетических процессов, могут дать информацию о времени более поздних геологических событий. Но бывают ситуации, когда проис-

ходит частичная перекристаллизация ГСС, то есть полученная изотопная датировка представляет собой некоторое средневзвешенное значение между возрастом диагенеза и возрастом более позднего события, определяя лишь верхней предел возраста формирования осадочной породы. В некоторых случаях даже эта информация очень важна, особенно для докембрия, когда невозможно применить биостратиграфические методы или датировать осадочные толщи по цирконам из туфов, сингенетичным процессам осадконакопления.

Однако остается открытым вопрос, что же делать с “омоложенными” датировками, можно ли извлечь из них какую-либо полезную информацию? В том случае если произошло только частичное преобразование зерен ГСС, в составе глобуль сосуществуют две генерации ГСС – диагенетическая и постдиагенетическая, а полученная датировка представляет собой средневзвешенное значение. Возможность установить соотношение диагенетической и новообразованной фаз (генераций) в составе таких гетерогенных глобуль позволила бы определить возраст каждой генерации в составе ГСС.

Но такая гетерогенность глобуль ГСС может быть следствием не только вторичных преобразований минерала, в котором слюдистые разновидности представляют собой разновозрастные генерации, она может быть и первичной. На примере четырех рифейских образцов ГСС В.А. Дриц с коллегами [2013] установили, что гетерогенность зерен ГСС, имеющих диагенетическое происхождение и стратиграфически значимый изотопный возраст, может быть связана с литологическим типом пород, в которых формировались глобули. В работе этих авторов показано, что ГСС из грубозернистых пород, по сравнению с тонкозернистыми, включают в себя большее разнообразие индивидуальных слюдистых разновидностей, что обусловлено более широким диапазоном физико-химических параметров, при котором формировались ГСС. В рамках данной работы продолжены исследования гетерогенности ГСС. Были выбраны семь образцов нижнепалеозойских пород разного литологического типа, отобранных из керна скважин с различных глубин и из приуроченных обнажений различных регионов Восточной Балтики.

Таким образом, целью настоящего исследования было сравнение характера гетерогенности в изученных ранее докембрийских образцах ГСС из грубо- и тонкозернистых терригенных отложений [Дриц и др., 2013] с особенностями гетерогенности ГСС из нижнепалеозойских пород, представленных различными литологическими типами (мелкозернистые песчаники и алевролиты, глауконититы, известковистые глауконититы и глауконитовые известняки), которые характе-

ризуются различной степенью цементации, разной глубиной залегания и интенсивностью вторичных изменений.

В рамках наших исследований проведено обобщение полученных ранее данных по нижнекембрийским образцам глауконита, с уточнением на современном уровне их литолого-минералогических, структурно-кристаллохимических, генетических и изотопно-геохронологических особенностей, из обнажения Утрия нижнего кембрия Северной Эстонии (люкатиская и тискреская свиты) и из керна скв. Аблинга-5 Западной Литвы (вирбалисская свита) [Ивановская и др., 1991; Зайцева и др., 2005], а также получены новые минералого-кристаллохимические и изотопно-геохронологические данные для глауконитов из керна материала среднего кембрия Западной Латвии (тебрская свита), скв. Вергале-50; нижнего ордовика Северной Эстонии (леэссеская свита), скв. Ф-109, Парила; Западной Латвии (зебреская свита), скв. Вергале-50.

В работе используется обобщенная классификация низкозарядных К-диоктаэдрических слюдистых минералов, основанная на степени алюминиевости ($K_{Al} = {}^VI Al / [{}^VI Fe^{3+} + {}^VI Al]$) слюдистых минералов. В этой классификации учитываются рекомендации Международных номенклатурных комитетов по слюдам (IMA NC) и глинистым минералам (AIPEA) [Rieder et al., 1998; Guggenheim et al., 2006], а также дополнения, основанные на многолетних исследованиях авторов [Ивановская и др., 2012, 2015; Zviagina et al., 2017], а также на литературных данных [Коссовская, Дриц, 1971; Дриц, Коссовская, 1991; Дриц и др., 2013 и др.]. В статье рассматриваются минералого-кристаллохимические характеристики и изотопные данные для ГСС, относящихся как к глаукониту, так и к Al-глаукониту (Fe-иллиту).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучались глауконитсодержащие отложения нижнего–среднего кембрия и нижнего ордовика северо-западной части Восточно-Европейской платформы, распространенные в пределах Балтийской синеклизы (рис. 1а). Образцы были отобраны из нижнекембрийских мелкозернистых песчаников и алевролитов люкатиской и тискреской свит Северной Эстонии (обнажении Утрия); вирбалисской свиты Западной Литвы (скважина Аблинга-5, 2261 м); из среднекембрийских алевролитов тебрской свиты Западной Латвии (скв. 50, Вергале, 1040–1045 м); а также из отложений нижнего ордовика, представленных глауконититами нижней части леэссеской свиты Северной Эстонии (скв. F-109, Парила, 98.9–98.1 м) и известковистыми глауконититами и глауконитовыми известняками верхней части зебреской свиты

Западной Латвии (скв. 50, Вергале, 993–995 м) (см. рис. 16).

Нижний кембрий

Северная Эстония. Нижнекембрийские отложения на территории Эстонии развиты повсеместно и детально изучались в работах [Менс, Пиррус, 1977; Менс, 1986; Mens, Pirrus, 1997; Meidla, 2017 и др.]. Изученные образцы из нижнего кембрия были отобраны Т.А. Ивановской совместно с М. Рятсепом (Геологический институт, г. Таллин) в 1980 г. в обнажении Утрия на побережье Финского залива (см. рис. 1а, точка 1), в пограничных отложениях люкатиской и тискреской свит, относящихся, по палеонтологическим данным, к атдабанскому ярусу средней части нижнего кембрия (доминопольский горизонт). Образец 5 (кровля люкатиской свиты) взят в 25 см ниже обр. 3, отобранного в основании тискреской свиты, а обр. 2 – в 25 см выше по разрезу от точки отбора обр. 3 [Ивановская и др., 1991, рис. 1].

Западная Литва. Литологические и палеонтологические особенности нижнего кембрия Западной Литвы рассматриваются в работах [Брангулис и др., 1986; Пиррус, 1989; Jankauskas, 2002, 2004 и др.]. Глауконитсодержащие алевролиты и мелкозернистые песчаники (обр. 89/6) приурочены к нижней подсвите вирбалисской свиты раувенского горизонта. Керн был отобран Т.А. Ивановской совместно с Т.В. Янкаускасом (Институт геологии, Литва) в 1989 г. из скважины Аблинга-5 (обр. 89/6) на глубине 2261 м (см. рис. 1а, точка 2) и рассматривался ранее в работе [Ивановская, Гептнер, 2004].

Средний кембрий

Западная Латвия. Стратотипический разрез кибартайского горизонта среднего кембрия (амгинский ярус) выделен на западе Восточно-Европейской платформы в скважине 50 (Вергале) (см. рис. 1а, точка 3) в интервале 1077.8–1040.5 м (слои 1–8), [Стратотипические ..., 1989; Gailīte et al., 2000 и др.]. Изученный образец 37/71А отобран в песчаных алевролитах верхней части тебрской свиты слоя 8 на глубине 1050–1040 м. Этот образец, а также обр. 37/71, любезно переданы нам Б.М. Келлером (ГИН РАН).

Нижний ордовик

История развития ордовикского мелководного эпиконтинентального палеобассейна Балтоскандии и условия осадконакопления, включая нижнеордовикские отложения Северной Эстонии и Западной Латвии, рассматривались во многих работах [Стратотипические ..., 1989; Дронов, 2000, 2013 и др.].

Глауконитсодержащие породы относятся к нижней части ордовика Северной Эстонии (леэтсеская свита – ранее известна как “глауконитовые песчаники”) и к кровле нижнего ордовика Западной Латвии (зебреская свита). Эти свиты (леэтсеская и зебреская) относятся соответственно к хуннебергскому и биллингенскому региональным ярусам (см. рис. 16).

Северная Эстония. В основании леэтсеской свиты в скважине Ф-109 (Парила) встречен прослой глауконитита (обр. 103) (см. рис. 1а, точка 4, рис. 2а). Образец отобран на глубине 98.0–98.1 м (совместные сборы Т.А. Ивановской и М. Рятсепы), выше фосфоритоносных битуминозных аргиллитов (граптолитовые или диктионемовые аргиллиты) тюрисалуйской свиты, относящейся к верхней части пакерортского горизонта. Литолого-минералогические особенности и зональное расчленение по конодотам леэтсеской свиты описаны подробно в работе [Viira et al., 2006].

Западная Латвия. Ордовикские отложения повсеместно распространены на территории Латвии и соответствуют двум структурно-фациальным зонам – Западной и Восточной [Ульст и др., 1982; Стратотипические ..., 1989 и др.].

В кровле нижнего ордовика Западной структурно-фациальной зоны зебреская свита представлена переслаиванием неяснослоистых красных и зеленых глин, среди которых (зантеская пачка) встречаются прослои известняков [Стратотипические ..., 1989]. Образец 37/71 был отобран в одном из таких прослоев в кровле свиты (см. рис. 1б) и сложен известковистым глауконитом и глауконитовым известняком (скв. Вергале-50, глубина 993–995 м (см. рис. 1а, точка 3, рис. 2б).

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ГСС

Мономинеральные фракции глауконитовых зерен выделялись обычным способом, который включал дробление плотных пород (обр. 89/6, 37/71) и отмучивание с целью удаления глинистой фракции в случаях неполной цементации (обр. 2, 3, 5 и 37/71А, 103). Обр. 37/71 представлен плотно сцементированным глауконитовым известняком, который был раздроблен, и полусцементированным известковистым глауконитом, который подвергали отмучиванию. Полученный в обоих случаях рыхлый материал рассеивался на размерные фракции, которые промывались, высушивались при комнатной температуре, сепарировались на электромагнитных сепараторах СЭМ-1 и СИМ-1 и делились на плотностные фракции в интервале плотности от 2.4 до 2.9 г/см³ (с шагом 0.05 г/см³), кроме обр. 103 [Кац, 1977]. На заключительном этапе для всех образцов про-

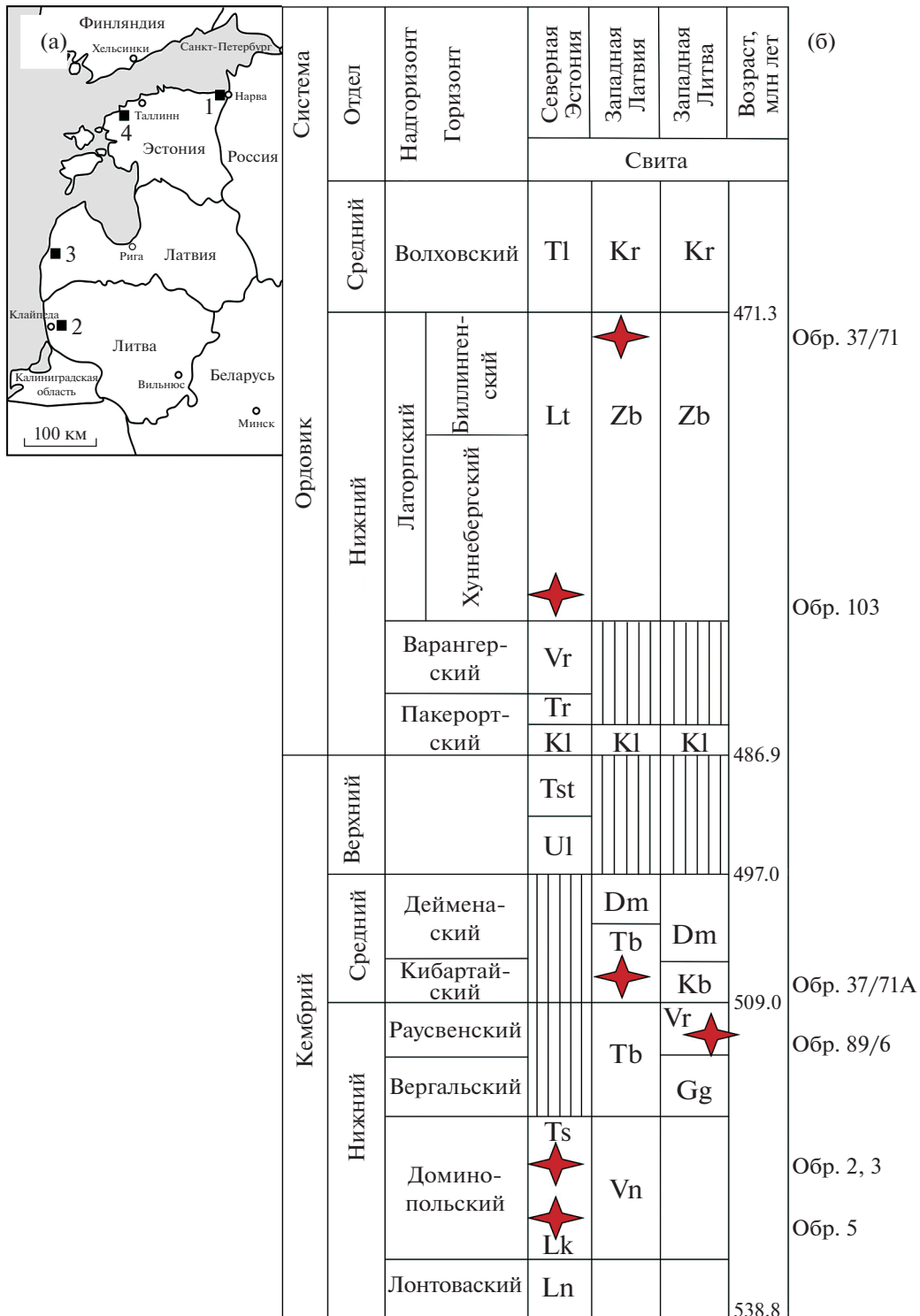


Рис. 1. Географическое положение изученных образцов в Северной Эстонии (точки 1, 4), Западной Латвии (точка 3) и Западной Литве (точка 2) (а) и сводная стратиграфическая колонка кембрия и ордовика Восточной Балтики, составленная по [Дронов, 2013], [Mens, Piggus, 1997], [Gailite et al., 2000] и [Jankauskas, Laškova, 2004] с изменениями (б). Возрастные границы приведены в соответствии с Международной стратиграфической шкалой [Gradstein et al., 2020], звездочкой показано стратиграфическое положение отобранных образцов. а – 1 – обр. 103; 2 – обр. 89/6; 3 – обр. 37/71, 37/71А; 4 – 2, 3, 5.

Свиты: Ln – лонтоваская, Lk – локатиская, Ts – тискреская, Vn – вентавская, Tb – тебрская, Gg – гегесская, Vr – вирбалисская, Dm – дейменаская, Kb – кибартайская, Ul – юлгаская, Tst – тситреская, Kl – каллавереская, Tr – тюрисалуйская, Vr – варангерская, Lt – лезтеская, Zb – зебреская, Tl – тойлаская, Kr – крюкайская.

водилась ультразвуковая обработка зерен и окончательная чистка под бинокулярным микроскопом.

Мономинеральные фракции зерен изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии, классического химического и микронзондового анализов.

Химический анализ и сканирующая электронная микроскопия. Полный силикатный анализ получен для обр. 2, 3, 5, 37/71, 37/71А (аналитик К.А. Степанова, ГИН РАН). Исследование микроструктур глауконита в полированных шлифах, в отдельных зернах и на участках вмещающей породы, а также полуколичественный анализ катионного состава глауконитовых зерен (обр. 103, 37/71) и окружающих их минералов осуществлялись в ГИН РАН с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) CamScan MV-2300, снабженного энергодисперсионной приставкой INCA-200 (Oxford-Instrument). Микроанализ проводился в точке размером 1 мкм².

Рентгеновская дифракция. Рентгеновские дифракционные картины были получены с помощью дифрактометра D8 фирмы Bruker, использующим CuK_α излучение. Дифракционные картины регистрировались в интервале углов от 3.0° до 49.5° 2 θ для ориентированных препаратов и от 16.0° до 64.0° 2 θ для неориентированных препаратов, представляющих собой порошки растертых глобуль. Интенсивности измерялись дискретно с шагом 0.05° 2 θ и экспозицией 180 сек. С помощью рентгеновского метода изучалась также глинистая составляющая пород (<1 мкм), которая в обр. 2, 3, 5 изучалась С.И. Ципурским с помощью электронографического метода [Ивановская и др., 1991]. Методология моделирования экспериментальных дифрактограмм глауконитовых зерен детально описана в работе [Дриц и др., 2013].

Мессбауэровская спектроскопия. Уточнение соотношения катионов двух- и трехвалентного железа в 2 : 1 слоях диоктаэдрических слоистых силикатов проводилось с помощью метода мессбауэровской спектроскопии как для изученных ранее образцов 2, 3 и 5, 89/6, так и для впервые анализируемых (обр. 37/71, 37/71А, 103). Мессбауэровские спектры были получены в ИГД РАН (ЦКП “АИРИЗ”) при комнатной температуре на спектрометре “СМБ-2201”. Методика изложена в работе [Зайцева и др., 2018].

Изотопная геохронометрия. Rb-Sr систематика мономинеральных фракций ГСС изучена методом изотопного разбавления со смешанным индикатором ⁸⁷Rb+⁸⁴Sr, методика детально описана в работах [Горохов и др., 1997; Зайцева и др., 2018].

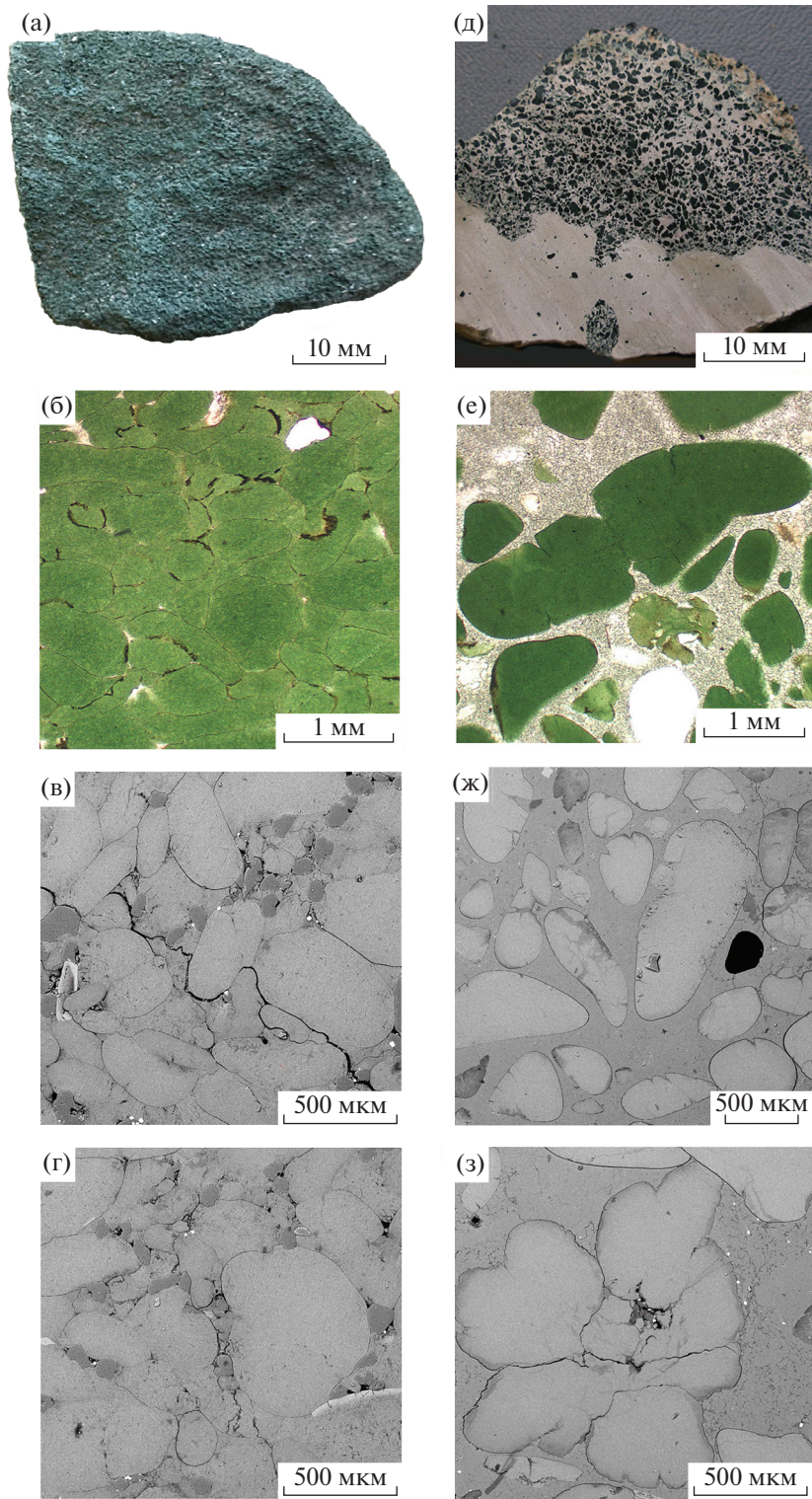
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД

Мелкозернистые песчаники и алевролиты

Глауконитсодержащие породы нижнего (обр. 2, 3, 5 и 89/6) и среднего кембрия (обр. 37/71А) сходны по составу и структурно-текстурным особенностям — они представлены преимущественно мелкозернистыми песчаниками и алевролитами. В минеральном составе пород доминирует кварц, второстепенным является глауконит (2–15%), присутствует незначительная примесь полевых шпатов и пластинчатых зерен слюды разного цвета; спорадически встречаются зерна акцессорных циркона, рутила, турмалина и др. В породах глауконит наблюдается в виде отдельных глобулярных зерен, которые образуют линзовидные скопления, и нередко подчеркивают горизонтальную и косую слоистость (мощность слоев от <1 мм до 10–15 мм). В глауконитсодержащих породах также встречается пирит (от тонко- до крупнозернистого), который, как правило, не окислен и присутствует, в том числе и в самих глауконитовых зернах. Кроме того, практически во всех образцах присутствуют обломки фосфатных раковин, глауконитизированные червеобразные органические остатки и зерна фосфата разного размера.

Породы несколько различны по степени цементации. Очень плотная цементация отмечается в мелкозернистых песчаниках и алевролитах обр. 89/6 из скв. Аблинга (2261 м), здесь породы претерпели вторичные изменения на уровне глубинного катагенеза. Алевролиты обр. 2, 3, 5 и 37/71А характеризуются средней степенью цементации (обнажение Угрия и скв. 50, Вергале, глубина отбора 1040–1045 м).

Породы средней и плотной цементации характеризуются порово-пленочным цементом, в которой основную роль играют тонкодисперсные слюдястые минералы. В плотно цементированном обр. 89/6 роль цемента, помимо слюдястых минералов, также выполняет вторичный крупнозернистый доломит, поровый глауконит, а в отдельных участках цементация пород также осуществляется за счет конформации и регенерации зерен кварца и полевых шпатов, что приводит к образованию мозаичных структур. Глинистая составляющая (<1 мкм) обр. 89/6, по электронографическим и рентгенодифракционным данным, состоит из диоктаэдрических слюд — иллита и Fe-иллита (параметр элементарной ячейки $b = 9.01\text{--}9.03 \text{ \AA}$), и незначительного количества триоктаэдрического Fe²⁺-Mg-хлорита ($b = 9.30 \text{ \AA}$), что свидетельствует о глубинно-катагенетических преобразованиях в плотноцементированных мелкозернистых песчаниках и алевролитах обр. 89/6 (глубина отбора керна ~2261 м) [Ивановская, Гептнер, 2004]. В образцах 2, 3 и 5 глинистая составляющая (<1 мкм) представлена ди-



октаэдрическими слюдистыми минералами близкого состава и соответствует иллиту ($b = 9.01 \text{ \AA}$) [Ивановская и др., 1991].

В породах нижнего и среднего кембрия (обр. 2, 3, 5, 37/71А) катагенетические процессы проявлены незначительно, в них отсутствуют структуры гравитационного уплотнения [Пиррус, 1981; Стратиграфия ..., 1979].

Глауконититы, известковистые глауконититы и глауконитовые известняки

Термин “глауконитит” был впервые предложен в 1916 г. для известняка, содержащего свыше 50% глауконита [Геологический ..., 1978]. В дальнейшем этот термин нашел широкое применение для пород любого состава (известняк, песчаник, глина и др.), состоящих более чем на половину из зерен ГСС.

Образец 103 (нижний ордовик, основание лезтесской свиты) представлен почти чистым глауконититом средней плотности (см. рис. 2а–г). Как видно в шлифах, образец почти нацело сложен глауконитовыми зернами и цементирующей глауконитовой массой, среди которой встречается небольшое количество кварца, микрозернистого пирита и фрагменты органических остатков. Упаковка зерен глауконита очень плотная, наблюдаются пластические деформации зерен в контактах друг с другом, а также образование глауконитового цемента в промежутках между ними, что обуславливает разнообразную форму глауконитовых выделений. Зерна глауконита обычно намного крупнее частиц обломочного кварца.

Образец 37/71 отобран в верхней части нижнего ордовика (зевреская свита). Образец керна представлен (см. рис. 2д) плотным мелкозернистым известняком с редкими зернами глауконита, на неровной поверхности известняка залегает порода, обогащенная в разной степени глауконитовыми зернами. В зависимости от содержания глауконита в разных участках она сложена известковистыми глауконититами средней плотно-

сти и плотными глауконитовыми известняками (см. рис. 2д–з). В породах встречаются фосфаты, фрагменты органических остатков, органическое вещество (ОВ), которое может присутствовать как по краям, так и внутри и зерен. Зерна глауконита локально замещаются разнотельным фосфатом и кальцитом; они крупнее зерен кварца или близкие им по размеру, но иногда мельче, что связано с их растворением и кальцитизацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Минералогические особенности зерен

Форма зерен ГСС в образцах терригенных и карбонатных пород глобулярная (округлая, овальная, почковидная, мозговидная, эллипсоидальная, уплощенная и др.), вермикулитоподобная и неправильная (полуугловатая, угловатая и др.). Большинство нижнекембрийских глауконитовых глобуль из обр. 2, 3 и 5, наряду с ровной поверхностью, характеризуются и выпукло-вогнутой (“ямчатой”) за счет явлений вдавливания в зерна окружающих терригенных минералов при уплотнении породы. Детально морфология зерен описана в работе [Рятсеп, 1986], в которой отмечаются как аутигенные разности ГСС, так и зерна неправильной формы (угловатые и др.). В среднекембрийских породах (обр. 37/71А) глауконит также характеризуется “ямчатой” поверхностью; здесь, наряду с мелкими зернами неправильной формы, которые преобладают, встречаются и относительно крупные аутигенные разности.

Неправильная форма зерен глауконита может быть связана с частичным замещением их аутигенными кварцем и карбонатными (доломит, кальцит) минералами (обр. 89/6 и 37/71). В зоне глубинного катагенеза изменение первичной формы глобуль является также результатом гравитационного уплотнения вмещающих пород, что приводит к их частичной деформации (обр. 89/6). Угловатые зерна могли образоваться при дезинтеграции глобуль в результате гидродинамического воздействия (в процессе перемива глауко-

Рис. 2. Макро- и микроскопические особенности глауконитовых зерен нижнего ордовика Северной Эстонии (основания лезтесской свиты, обр. 103) и Западной Латвии (кровля зевреской свиты, обр. 37/71). а–г – обр. 103 – а – внешний вид образца глауконитита; б – глауконитовые глобули и глауконитовая цементная масса в глауконитите, в породе отмечаются редкие зерна кварца белого цвета и по трещинам черное органическое вещество (ОВ) (фотография шлифа без анализатора); в, г – глауконитовые зерна и глауконитовая цементная масса светло-серого цвета с темно-серыми зернами кварца и микровключениями пирита белого цвета, ОВ черного цвета развивается по трещинам и иногда образует включения в глауконитовых зернах, два небольших органических остатка размером ~0.5 и 1 мм, сложены фосфатом (см. рис. 2в, г соответственно) (полированный шлиф, СЭМ); д–з – обр. 37/71 – д – внешний вид образца известковистого глауконитита и глауконитового известняка (верхняя часть) на контакте с практически чистым известняком (нижняя часть); е – глауконитовые зерна разной формы и размеров в известняке светло-серого цвета с белыми фосфатными образованиями, наблюдается разная степень замещения глауконитовых зерен кальцитом, реже фосфатом (фотография шлифа без анализатора); ж – глауконитовые зерна разной формы и размеров светло-серого цвета в более темном кальцитовом матриксе, ОВ встречается и в зернах, и в матриксе (полированный шлиф, СЭМ); з – зерно глауконита мозговидной формы, разделенное черным ОВ на более мелкие обособления, внутри зерна видны микровключения ОВ, также встречающиеся и в известняке (полированный шлиф, СЭМ).

нитсодержащих отложений), а также могут быть связаны с нарушением целостности глобулярных образований при переработке осадков зарывающимися организмами; угловатые зерна обычно встречаются вместе с глобулярными разновидностями, что свидетельствует о продолжении глауконитообразования после предполагаемых перемывов. Вермикулитоподобная форма зерен ГСС, характеризующихся темно-зеленым цветом и более высокой плотностью, характерна для червеобразных остатков организмов. В этих зернах установлены более высокие содержания калия (8.61%) и железа (19.21%) по сравнению с глобулями из того же образца ($K_2O = 7.61\%$, $FeO = 14.60\%$) [Ивановская, Гептнер, 2004], что свидетельствует о более высокой степени глауконитизации червеобразных остатков, вероятно, обогащенных ОВ.

В известковистых глауконититах и глауконитовых известняках (обр. 37/71) наряду с зернами неправильной и угловатой формы, переотложенными во время слабых перемывов, встречаются крупные глобули и трещиноватые мозговидные зерна, сформировавшиеся *in situ* (см. рис. 2е–з). Зерна аутигенных глауконитов из обр. 103 характеризуется преимущественно округлой и овальной формой, но встречаются удлиненные, дугообразные и другие разности, образование которых связано с пластической деформацией зерен друг другом при уплотнении (см. рис. 2б–г).

Цвет зерен в исследованных образцах варьирует от темно- до светло-зеленого. Окраска поверхности, а также центральной и краевой зон может быть равномерной и (или) пятнистой. В обр. 37/71, в частности, это связано с частичным замещением разных частей глауконитовых зерен кальцитом.

Размер зерен в образцах 2, 3, и 5 колеблется от 0.63 до 0.1 мм, преобладает фракция 0.315–0.2 мм; обр. 37/71А представлен более мелкими зернами (0.4–0.1 мм), среди которых доминируют зерна размером 0.16–0.1 мм. В обр. 89/6 размер зерен изменяется в пределах 0.4–0.1 мм, преобладают зерна размером 0.315–0.16 мм. Размер зерен в обр. 37/71 и 103 изменяется от 0.2 до 1.0 мм, но, как правило, развиты крупные разности (0.63–0.4 и 0.63–0.315 мм соответственно).

Плотность зерен в изученных образцах варьирует в интервале от 2.6 до 2.85 г/см³ при преобладании фракции 2.7–2.75 г/см³ в обр. 2, 3 и 5 и фракции 2.65–2.7 г/см³ в обр. 37/71А. В обр. 37/71 доминирует фракция темно-зеленого цвета с более высокой плотностью 2.75–2.85 г/см³, что обусловлено более высоким содержанием октаэдрического железа в структуре минерала.

Рентгенографические данные

Моделирование рентгеновских дифракционных картин от ориентированных препаратов ГСС.

На дифракционных картинах, полученных от природных препаратов обр. 37/71 и 103, наблюдается почти целочисленная серия базальных рефлексов за исключением первого малоуглового отражения с $d = 10.11 \text{ \AA}$, повышенное значение которого, по-видимому, определяется эффектом смешанослойности и малыми размерами кристаллов. При насыщении препаратов этиленгликолем наблюдается небольшое смещение отражения 001 в сторону больших углов 2θ ($d(001) = 10.00 \text{ \AA}$, рис. 3). Кроме того, интенсивность рефлекса 001 немного уменьшается по сравнению с интенсивностью этого рефлекса на дифрактограммах природных препаратов.

Дифрактограммы природных препаратов обр. 89/6, 2, 3, 5 и 37/71А (нижний и средний кембрий) характеризуются более высокими значениями d первого малоуглового базального отражения (10.40–10.46 \AA) и более значительным нарушением целочисленности серии базальных отражений. При насыщении этиленгликолем, в малоугловой области у всех этих образцов наблюдается ассиметричный в сторону малых углов рефлекс с $d = 9.83\text{--}9.94 \text{ \AA}$ (см. рис. 3) что, по-видимому, свидетельствует о тенденции к упорядоченному чередованию разнотипных слоев [Дриц, Сахаров, 1977].

Наиболее объективная информация о структуре глауконитового минерала может быть получена методом моделирования его экспериментальных дифракционных картин [Sakharov et al., 1999]. Более того, наиболее благоприятными для моделирования являются дифракционные картины образцов, насыщенных этиленгликолем, в отличие от воздушно-сухих образцов, поскольку в этом состоянии разбухающие слои слюдистого минерала однородно разбухают, то есть их высота становится одинаковой и не зависит от влажности. В случае если разбухающие межслои содержат два слоя молекул этиленгликоля, то высота разбухающих слоев может равняться 16.75–17.2 \AA , а в случае одного слоя 12.90–13.5 \AA . Поэтому для всех семи образцов, насыщенных этиленгликолем, с помощью этого метода были определены высоты слюдистых и разбухающих слоев; вероятностные параметры, характеризующие содержание слоев разного типа и характер их чередования (фактор ближнего порядка R) в структуре смешанослойных слюдистых образований (см. рис. 3, табл. 1).

Фактор ближнего порядка R равен числу предшествующих слоев в смешанослойных кристаллах, которые определяют вероятность появления данного слоя в смешанослойной структуре. Если разнотипные слои чередуются неупорядоченно, то появление слоя данного типа в любом месте структуры не зависит от природы соседних с ним слоев и $R = 0$. Если вероятность появления слоя

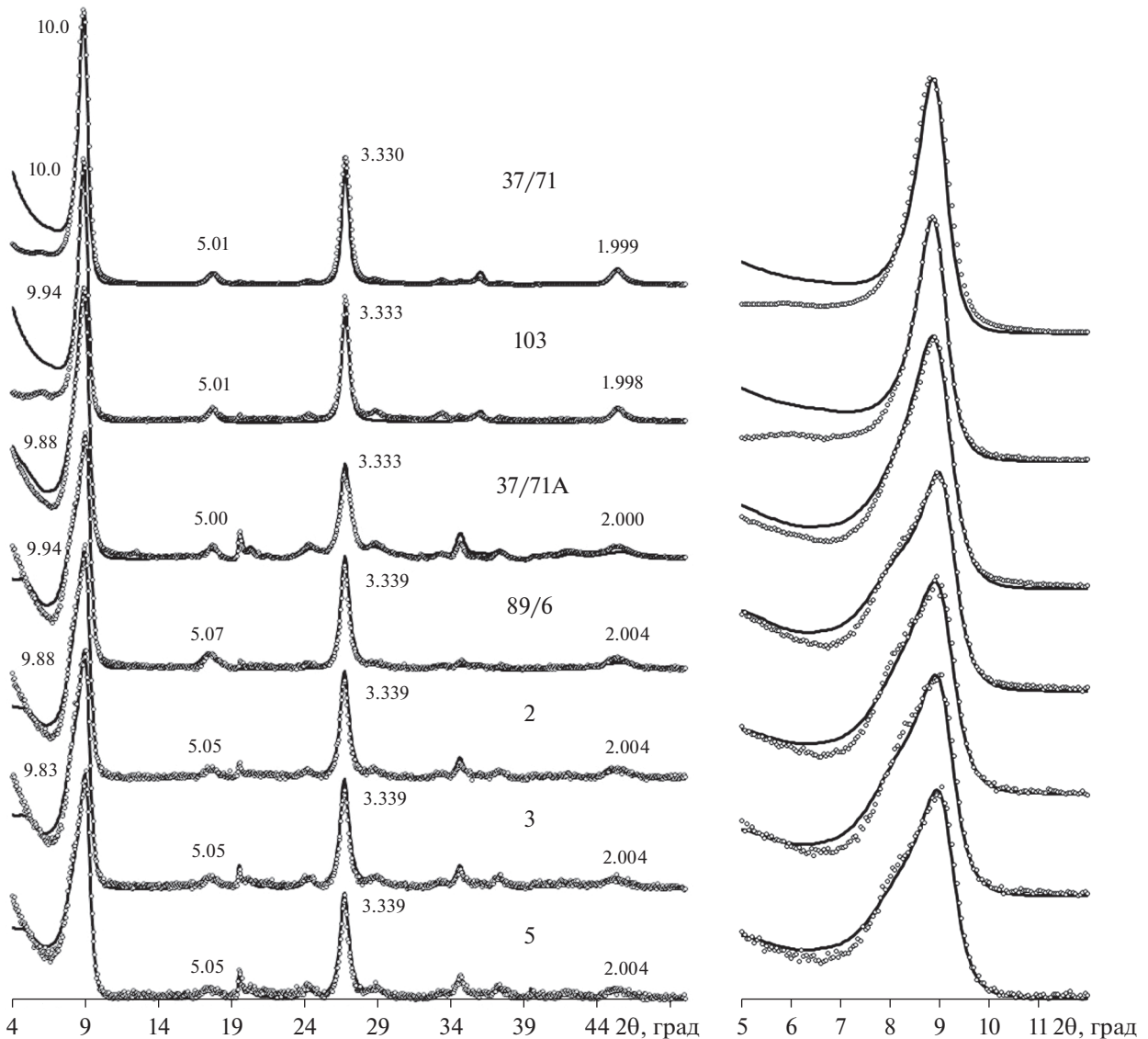


Рис. 3. Экспериментальные дифрактограммы (кружки) от ориентированных препаратов ГСС, насыщенных этиленгликолем, и соответствующие им дифракционные картины (сплошные линии), рассчитанные для моделей смешанно-слоистой структуры (см. табл. 1). Справа в увеличенном масштабе показаны фрагменты сравниваемых дифракционных картин, содержащие только один малоугловой рефлекс.

зависит от одного предшествующего ему слоя, то $R = 1$, если эта вероятность зависит от двух предшествующих слоев, то $R = 2$ и т.д. Моделирование экспериментальных дифракционных картин от ориентированных препаратов, насыщенных этиленгликолем, показало, что фактор ближнего порядка R в чередовании разнотипных слоев в изученных образцах различен: $R = 0$ в нижнеордовикских образцах 37/71 и 103, и $R = 2$ в средне- и нижнекембрийских образцах 37/71А, 89/6, 2, 3, 5 (см. табл. 1). Максимально близкое соответствие между рассчитанными и экспериментальными дифракционными картинами достигалось в моделях, в которых присутствовали либо один (16.85–

16.95 Å), либо два (16.85–16.95 Å и ~13.2–13.5 Å) типа разбухающих слоев. Слои высотой ~13.2–13.5 Å относятся к высокозарядным смектитовым или вермикулитоподобным слоям, поскольку после насыщения образца этиленгликолем их межслои аккумулируют один слой молекул этиленгликоля в отличие от низкозарядных смектитовых слоев с высотой 16.85–16.95 Å, содержащих два слоя таких молекул.

В обр. 37/71 и 103 (нижний ордовик) смешанно-слоистая структура характеризуется чередованием 9.98 Å-слоистых и 16.85 Å-смектитовых слоев (~4 и 6% соответственно), которые чередуются неупорядоченно ($R = 0$). В образцах 37/71А, 89/6,

Таблица 1. Структурные характеристики изученных образцов ГСС в насыщенном этиленгликолем состоянии

№ обр.	Размер зерен, мм	Плотность зерен, г/см ³	Разбухающие слои				Слюдистые слои, $c \sin \beta$, Å	R	$d(060)$, Å	Параметр b , Å	$c \cos \beta/a$	Fe фаза (глауконит), %	Fe–Al фаза*, %	Δage , %
			смектитовые		вермикулитовые									
			h , Å	%	h , Å	%								
37/71	0.63–0.4	2.8–2.85	16.85	4	–	–	9.98	0	1.516	9.094	–0.365	85	15	5
103	0.63–0.315		16.85	6	–	–	9.98	0	1.514	9.082	–0.369	78	22	7
37/71A	0.16–0.1	2.65–2.7	16.95	7	13.2	4	9.98	2	1.513	9.080	–0.368	71	29	11
89/6	0.315–0.16	2.65–2.75	16.95	9	13.2	4	9.98	2	1.511	9.056	–0.380	46	54	27
2	0.315–0.2	2.7–2.75	16.95	8	13.5	4	9.98	2	1.516	9.093	–0.367	80	20	9
3	0.315–0.2	2.7–2.75	16.95	8	13.5	4	9.98	2	1.515	9.091	–0.368	78	22	10
5	0.315–0.2	2.7–2.75	16.95	8	13.5	4	9.98	2	1.514	9.083	–0.371	71	29	11

Примечания. h – высота разбухающих слоев; R – фактор ближнего порядка; * Fe–Al фаза ($b = 8.98–9.06$ Å) суммарно включает в себя иллит, Fe-иллит и Al-глауконит; Δage – отклонение полученных изотопных Rb–Sr датировок от возрастов, приведенных для стратиграфических границ в МСШ [Gradstein et al., 2020].

2, 3 и 5 смешанослойная структура представлена чередованием 9.98 Å-слюдистых, 16.95 Å-смектитовых (7–9%) и 13.2–13.5 Å-вермикулитоподобных слоев (~4%) с тенденцией к их упорядоченному чередованию ($R = 2$) (см. табл. 1). На рис. 3 видно вполне удовлетворительное согласие экспериментальных дифрактограмм, полученных от насыщенных этиленгликолем образцов, и соответствующих им дифракционных картин, рассчитанных для структурных моделей смешанослойных кристаллов (см. табл. 1).

Моделирование дифракционных картин от неориентированных препаратов ГСС. Интерпретация порошковых дифрактограмм от неориентированных препаратов слоистых силикатов глауконит-иллитового ряда основана на критериях, приведенных в монографии В.А. Дрица с соавторами [1993] и кратко рассмотрена авторами ранее на примере образцов глауконит-иллитового состава из отложения нижнего кембрия и верхнего протерозоя, среди которых по рентгенографическим особенностям условно выделяются три группы: с высокой, средней и низкой степенью трехмерной упорядоченности. Ниже приведены результаты анализа дифракционных картин от неориентированных препаратов изученных образцов.

Характерные нарушения в упаковке слоев в структурах диоктаэдрических слюдистых минералов связаны, как правило, с их азимутальными разворотами на углы, кратные 60° или 120°. Наиболее чувствительными к разной степени структурной упорядоченности (содержанию дефектов упаковки) слюдистых минералов являются отражения $\bar{1}12$ и 112. Их интенсивность постепенно уменьшается с ростом числа дефектов любого типа.

Кроме того, дополнительным критерием разной степени трехмерной упорядоченности диоктаэдрических слоистых силикатов может служить профиль и интенсивность рефлексов $\bar{1}11$ и 021 по отношению к интенсивности пика с индексами 020, 110. В группе образцов с высокой степенью трехмерной упорядоченности эти рефлексы $\bar{1}11$ и 021 хорошо разрешены.

Опираясь на вышеописанные критерии, можно отметить, что все образцы, за исключением обр. 37/71A, в целом похожи друг на друга (рис. 4) и характеризуются высокой степенью трехмерной упорядоченности. На дифрактограмме обр. 37/71A наблюдается пониженная интенсивность отражений $\bar{1}12$ и 112, а также рефлексов $\bar{1}11$ и 021 по сравнению с аналогичными отражениями для всех других изученных образцов. Это свидетельствует о более низкой степени структурного порядка данного минерала (см. рис. 4). Согласно значениям слюдистых рефлексов 060, параметры усредненной элементарной ячейки b ордовикских и кембрийских образцов варьирует от 9.056 до 9.094 Å (см. табл. 1).

Особенности распределения индивидуальных слюдистых разновидностей в ГСС на основе моделирования порошковых дифрактограмм. Методика моделирования приведена в работе [Дриц и др., 2013]. Моделирование порошковых дифрактограмм образцов осуществляли в рамках модели физической смеси слюдистых микрокристаллов с разными параметрами b_i , меняющимися от 8.98 до 9.15 Å с шагом 0.01 Å и $a_i = b_i/\sqrt{3}$. Все остальные структурные параметры задавались одинаковыми для каждой слюдистой разновидности, поскольку их влияние на положение, про-

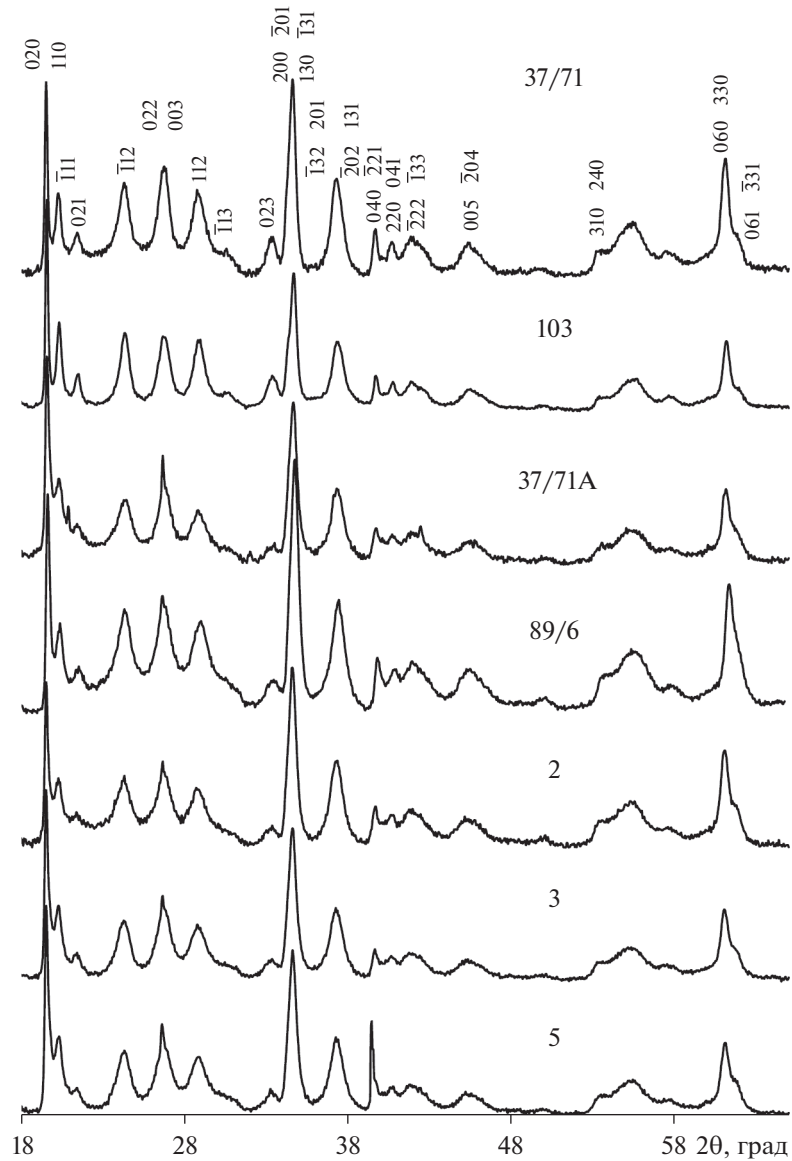


Рис. 4. Экспериментальные дифрактограммы от неориентированных препаратов исследованных образцов ГСС.

филь и интенсивность рентгеновских отражений были несущественными.

На рис. 5–7 показано сравнение рассчитанных и экспериментальных интенсивностей и профилей дифракционных максимумов в области углов 2θ , содержащих рефлексы 061, 331 (слева) и соответствующие гистограммы относительных содержаний индивидуальных слюистых разновидностей с разным катионным составом в зависимости от параметра b_i (справа) (см. рис. 5 – обр. 37/71, 103, рис. 6 – обр. 37/71А, 89/6, рис. 7 – обр. 2, 3, 5).

Поскольку фазового состава минеральных разновидностей глауконит-иллитового ряда у нас нет, то мы с долей условности Fe-фазу с параметрами b от 9.07 до 9.15 Å относим к глауконитам, а Al- и Fe–Al-фазы с параметрами b от 8.98 до

9.07 Å – к иллитам, Fe-иллитам и Al-глауконитам (совместно). Усредненные параметры b , а также соотношение Fe- и Fe–Al-фаз представлены в табл. 1.

Обр. 103, 37/71. Моделирование порошковых дифрактограмм образцов, которое проводилось в рамках модели физической смеси слюистых микрокристаллов с разными параметрами b_i (8.98–9.15 Å), позволило провести структурно-кристаллохимической гетерогенности зерен глауконита из нижнего ордовика и выявить особенности распределения слагающих их индивидуальных слюистых разновидностей.

Глобулы в известковистых глауконититах и глауконитовых известняках (обр. 37/71) характеризуются относительно широким спектром

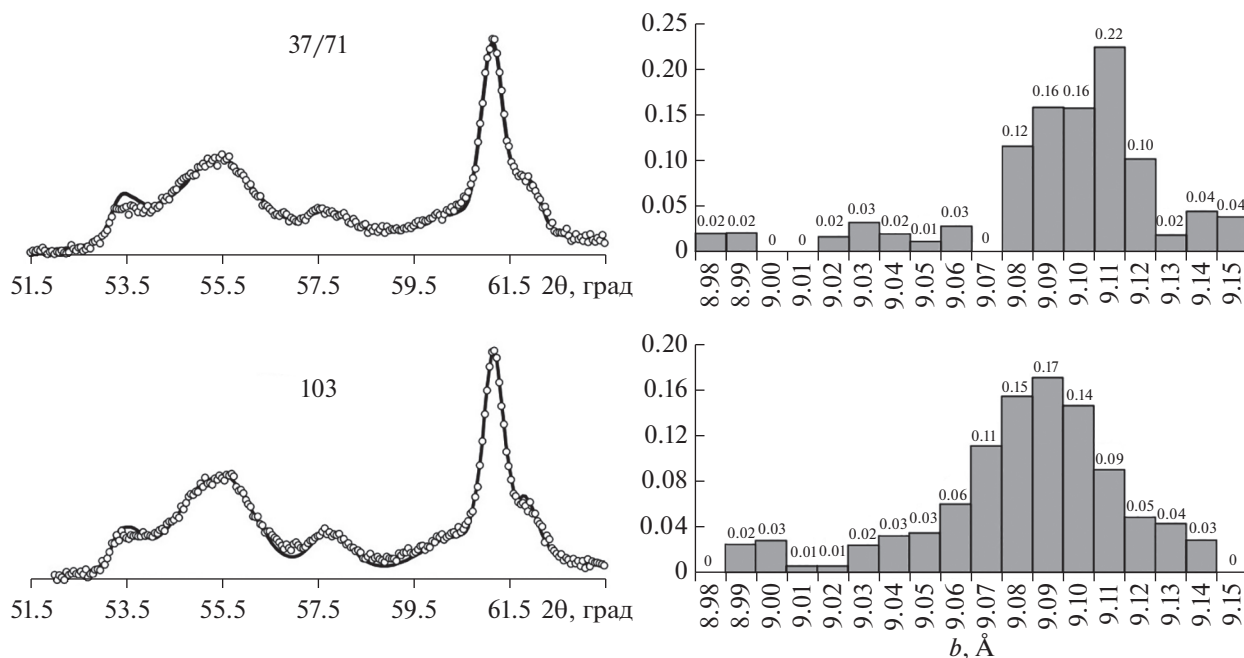


Рис. 5. Фрагменты (слева) экспериментальных дифрактограмм (кружки) от неориентированных препаратов обр. 37/71 и 103 в области отражений 06l, 33l, сравниваются с дифракционными картинками (сплошные линии), рассчитанными для смеси слюдяных фаз разного состава с различными значениями параметра $b = 8.98\text{--}9.15$ Å. Справа показаны гистограммы распределения слюдяных фаз разного состава с различными значениями параметра b .

Fe-фаз (85%) с параметрами $b_i = 9.07\text{--}9.15$ Å и незначительным содержанием Al- и Fe–Al-фаз (15%) с $b_i = 8.98\text{--}9.06$ Å, а также близкими относительными вкладами индивидуальных параметров b_i более алюминиевых фаз. Усредненный химический состав изученных слоистых силикатов соответствует глаукониту ($K_{Al} = 0.28$), усредненный параметр $b = 9.094$ Å (см. рис. 5, табл. 1).

Для образца чистого глауконитита (обр. 103) также характерен достаточно широкий спектр распределения Fe-фаз (78%) с $b_i = 9.07\text{--}9.14$ Å. Содержание Al- и Fe–Al-фаз, здесь выше, чем в обр. 37/71 и равно ~22% с $b_i = 8.99\text{--}9.06$ Å (см. рис. 5, табл. 1). Относительные вклады индивидуальных параметров b_i для более алюминиевых фаз в этом образце несколько выше, чем в обр. 37/71. Возможно, это связано с тем, что глобулы в обр. 103 не делились по плотности, а изучалась общая размерная фракция (0.63–0.315 мм), в отличие от обр. 37/71, где анализировались глобулы в определенном плотностном интервале 0.6–0.4 мм, 2.8–2.85 г/см³. Это отразилось и на усредненном параметре b . Усредненный состав обр. 103 соответствует глаукониту ($K_{Al} = 0.27$), усредненный параметр $b = 9.082$ Å, что несколько ниже, чем в обр. 37/71, в котором $b = 9.094$ Å (см. рис. 5, табл. 1).

Обр. 37/71А. В этом образце наблюдается достаточно широкий спектр для Fe-фазы с $b_i = 9.07\text{--}9.15$ Å (71%) с разными относительными

вкладами индивидуальных параметров b_i . Содержание алюминиевых фаз Al- и Fe–Al-фаз с $b_i = 9.06\text{--}8.98$ Å равно 29%, т.е. вклады индивидуальных параметров b_i этих фаз еще выше, чем в ордовикских образцах. Усредненный состав соответствует глаукониту ($K_{Al} = 0.27$), усредненный параметр $b = 9.08$ Å (см. рис. 6, табл. 1).

Обр. 89/6. Здесь распределение слюдяных разновидностей характеризуется достаточно широким спектром, но Fe-фазы с $b_i = 9.07\text{--}9.013$ Å здесь становится меньше (46%), а Al- и Fe–Al-фаз с $b_i = 8.98\text{--}9.06$ Å (54%) – больше. В обр. 89/6 усредненный состав соответствует Al-глаукониту ($K_{Al} = 0.586$), усредненный параметр $b = 9.056$ Å (см. рис. 6, табл. 1).

Обр. 2, 3, 5. Образцы в целом похожи друг на друга по распределению слюдяных разновидностей (см. рис. 7). В них преобладает железистая фаза с $b_i = 9.08\text{--}9.15$ Å (~80, 78 и 71% соответственно). Более алюминиевая фаза с $b_i = 8.98\text{--}9.06$ Å в наибольшем количестве (~28%), присутствует в обр. 5 по сравнению с образцами 2 и 3, в которых эта фаза равна 20 и 22% соответственно (см. табл. 1). Усредненные составы обр. 2, 3 и 5 соответствуют глаукониту с разной степенью алюминиевости ($K_{Al} = 0.40, 0.36, 0.46$ соответственно), усредненные параметры $b = 9.093$ Å, 9.091 Å и 9.083 Å соответственно (см. табл. 1).

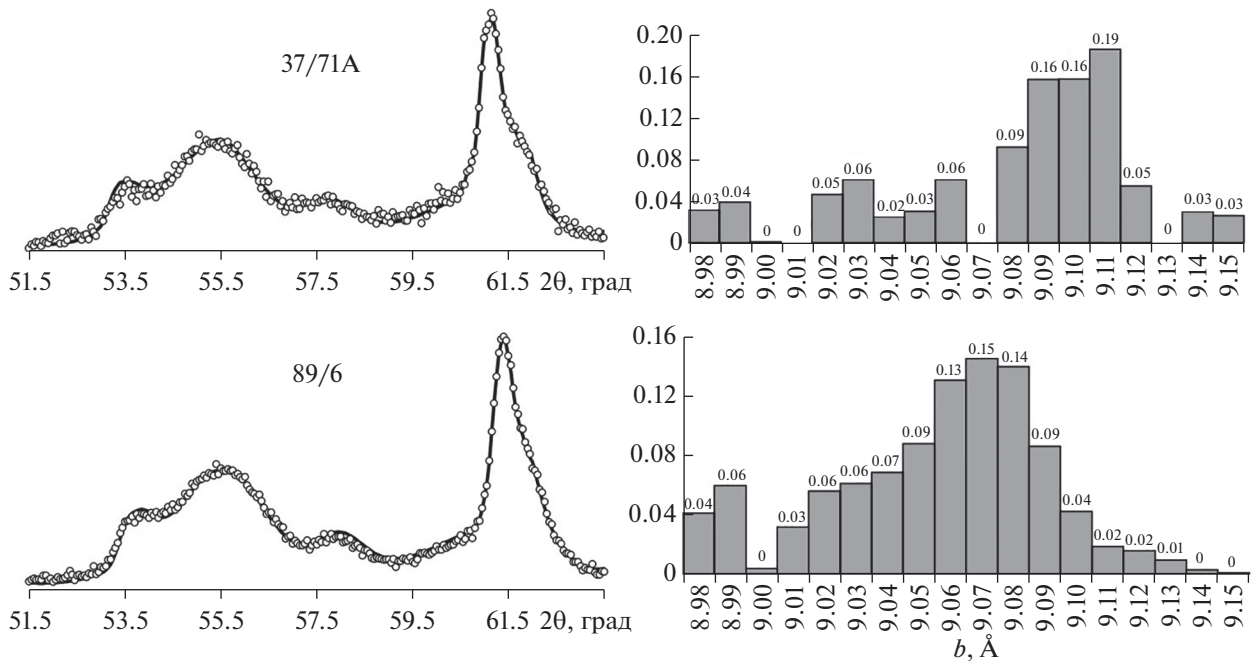


Рис. 6. Фрагменты (слева) экспериментальных дифрактограмм (кружки) от неориентированных препаратов обр. 37/71А и 89/6 в области отражений 06*l*, 33*l*, сравниваются с дифракционными картинками (сплошные линии), рассчитанными для смеси слюдяных фаз разного состава, с различными значениями параметра $b = 8.98\text{--}9.15$ Å. Справа показаны гистограммы распределения слюдяных фаз разного состава с различными значениями параметра b .

Кристаллохимические особенности

Кристаллохимические формулы обр. 2, 3, 5, 89/6, 37/71А и 37/71 были рассчитаны по данным полных силикатных анализов, а обр. 103 — по усредненным результатам полуколичественного

микронзондового анализа (табл. 2, 3). Для всех образцов расчеты проводились с учетом соотношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, полученного методом мессбауэровской спектроскопии. Катионные составы образцов приводятся в расчете на анионный каркас $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Таблица 2. Химический состав изученных образцов ГСС

Номер образца	Размер зерна, мм	Плотность зерна, г/см ³	Компоненты										
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Сумма
Нижний ордовик, биллингенский горизонт, зербская свита, скв. 50, Вергале, Западная Латвия													
37/71	0.63–0.4	2.8–2.85	49.37	9.51	19.09	3.60	4.14	0.07	0.11	7.84	5.52	1.00	100.25
Нижний ордовик, хуннебергский горизонт, леэтсеская свита, скв. F-109, Северная Эстония													
103	0.63–0.315	—	49.90	8.02	18.84	3.72	3.65	—	—	7.90	—	—	92.03
Средний кембрий, кибартайский региональный ярус, скв. 50, Вергале, Западная Латвия													
37/71А	0.16–0.1	2.65–2.7	47.49	12.27	15.69	4.50	2.49	—	0.09	7.12	8.21	1.66	99.53
Нижний кембрий, раусвенский горизонт, вирбалисская свита, Западная Литва													
89/6	0.315–0.16	2.65–2.75	48.84	13.75	16.77	2.22	1.94	0.37	0.26	7.23	7.21	1.79	100.38
Нижний кембрий, талсинский горизонт, тискреская свита, Северная Эстония													
2	0.315–0.2	2.7–2.75	47.26	11.70	16.43	4.86	2.18	0.06	0.20	7.35	7.61	1.32	98.92
3	0.315–0.2	2.7–2.75	48.63	11.65	17.00	4.27	2.33	0.06	0.19	7.20	7.31	0.94	99.52
Нижний кембрий, талсинский горизонт, люкатиская свита, Северная Эстония													
5	0.315–0.2	2.7–2.75	48.98	12.15	14.93	4.42	2.34	0.09	0.20	7.45	7.16	2.57	100.29

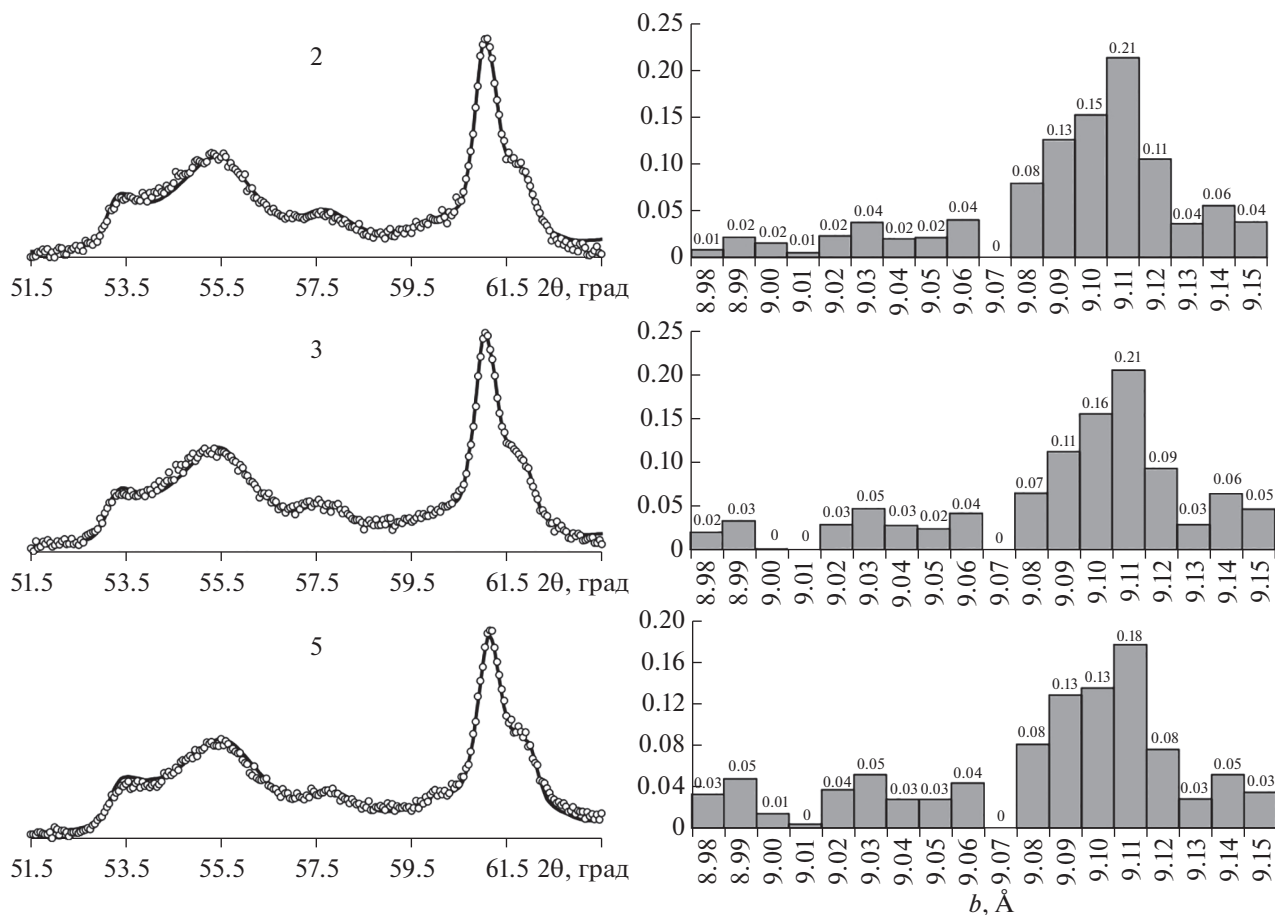


Рис. 7. Фрагменты (слева) экспериментальных дифрактограмм (кружки) от неориентированных препаратов обр. 2, 3 и 5 в области отражений 06l, 33l, сравниваются с дифракционными картинками (сплошные линии), рассчитанными для смеси слоистых фаз разного состава, с различными значениями параметра $b = 8.98-9.15 \text{ \AA}$. Справа показаны гистограммы распределения слоистых фаз разного состава с различными значениями параметра b .

В работе используется обобщенная классификация низзарядных Fe-содержащих K-диоктаэдрических слюд, где степень алюминиевости ($K_{Al} = \text{VIAl}/[\text{VIFe}^{3+} + \text{VIAl}]$) является основой подразделений ГСС на четыре группы K_{Al} : иллиты (в том числе собственно Fe-содержащие Mg-богатые иллиты с $K_{Al} > 0.8$), Fe-иллиты ($0.6 < K_{Al} \leq 0.8$), Al-глаукониты ($0.5 \leq K_{Al} \leq 0.6$) и глаукониты ($K_{Al} < 0.5$).

В изученных образцах содержание межслоевых катионов K изменяется в пределах от 0.68 до 0.75 (формульных единиц, ф.е.), содержание тетраэдрических катионов в образцах изменяется от 3.57 до 3.69 ф.е., катионов VI Mg — от 0.45 до 0.22 ф.е. (см. табл. 3). По степени алюминиевости (K_{Al}) образцы 37/71, 103 и 37/71A, а также обр. 2, 3 и 5 относятся к глауконитам, где K_{Al} варьирует от 0.27 до 0.46. В обр. 89/6 $K_{Al} = 0.59$, что соответствует Al-глаукониту.

Для нижнеордовикских глауконитов обр. 37/71 и 103 ($K_{Al} = 0.28, 0.27$, соответственно) характерны наиболее высокие содержания катионов VI Fe^{3+}

(1.04, 1.05 ф.е.), VI Mg (0.45, 0.40 ф.е.) и наиболее низкие количества катионов VI Fe^{2+} (0.22, 0.23 ф.е.). Сравнивая глаукониты нижнего кембрия Северной Эстонии (обр. 2, 3 и 5 соответственно) отметим следующее. Некоторые вариации наблюдаются в содержании катионов IV Si , VI Al и VI Fe^{3+} и, таким образом, величина K_{Al} изменяется от 0.36 до 0.46. Содержания октаэдрических катионов VI Mg и VI Fe^{2+} в ГСС практически одинаковы. Чуть более высокая степень алюминиевости отмечается для глауконита обр. 5 из люкатиской свиты ($K_{Al} = 0.46$). Содержание катионов калия меняется от 0.71 до 0.75 ф.е. (см. табл. 3).

В среднекембрийском глауконите обр. 37/71A ($K_{Al} = 0.42$) содержание октаэдрических катионов сопоставимо с их содержанием в нижнекембрийских образцах 2, 3 и 5, но содержание катионов калия чуть ниже, чем в нижнекембрийских образцах ($K = 0.68$ и $0.71-0.75$ ф.е. соответственно) (см. табл. 3). По рентгеновским данным для обр. 37/71A, по сравнению с образцами 2, 3 и 5,

Таблица 3. Кристаллохимические формулы изученных образцов ГСС (ф.е.)

Номер образца	Размер зерна, мм	Плотность зерна, г/см ³	Катионы										$\frac{VIAl}{(VIAl + VIFe^{3+})}$	Заряды			Fe^{2+}/Fe^{3+}
			тетраэдрические		октаэдрические					межслоевые				тетраэдрические	октаэдрические	межслоевые	
			Si	Al	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	$\Sigma_{окт}$	K	Na	Ca					
Нижний ордовик, биллингенский горизонт, зебреская свита, скв. 50, Вергале, Западная Латвия																	
37/71	0.63–0.4	2.8–2.85	3.59	0.41	0.40	1.04	0.22	0.45	2.11	0.73	0.02	0.01	0.28	15.59	5.66	0.77	0.21
Нижний ордовик, хуннебергский горизонт, лэтсеская свита, скв. F-109, Северная Эстония																	
103	0.63–0.315	–	3.69	0.31	0.39	1.05	0.23	0.40	2.07	0.74	–	–	0.27	15.69	5.57	0.74	0.22
Средний кембрий, кибартайский региональный ярус, тебрская свита, скв. 50, Вергале, Западная Латвия																	
37/71A	0.16–0.1	2.65–2.7	3.57	0.43	0.65	0.89	0.28	0.28	2.10	0.68	0.01	нет	0.42	15.57	5.74	0.70	0.32
Нижний кембрий, раусвенский горизонт, вирбалисская свита, Западная Литва																	
89/6	0.315–0.16	2.65–2.75	3.66	0.34	0.88	0.62	0.30	0.22	2.02	0.72	0.04	0.03	0.59	15.34	5.54	0.82	0.48
Нижний кембрий, талсинский горизонт, тискреская свита, Северная Эстония																	
2	0.315–0.2	2.7–2.75	3.57	0.43	0.61	0.92	0.30	0.25	2.08	0.71	0.03	–	0.40	15.57	5.69	0.74	0.33
3	0.315–0.2	2.7–2.75	3.62	0.38	0.55	0.96	0.27	0.26	2.04	0.75	0.004	0.02	0.36	15.62	5.59	0.75	0.28
Нижний кембрий, талсинский горизонт, люкатиская свита, Северная Эстония																	
5	0.315–0.2	2.7–2.75	3.63	0.37	0.70	0.82	0.27	0.26	2.05	0.71	0.03	0.01	0.46	15.63	5.62	0.76	0.33

Примечание. Расчет формул проводился с учетом отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} , полученного по данным мессбауэровской спектроскопии.

Таблица 4. Изотопные данные для кембрийских и ордовикских ГСС

Система, отдел*	Номер образца	Rb-Sr возраст, млн лет	K-Ar возраст, млн лет
Нижний ордовик (486.9–471.3 млн лет)	37/71	447 ± 11 (0.7089 ± 0.0003) ⁽¹⁾	–
	103	448 ± 9 (0.7089 ± 0.0003) ⁽¹⁾	–
Средний кембрий (509.0–497.0 млн лет)	37/71A	450 ± 10 (0.7119 ± 0.0004) ⁽¹⁾	–
Нижний кембрий (538.8–509.0 млн лет)	89/6	–	382–374 ⁽²⁾
	2	458 ± 18 ⁽⁴⁾	496 ± 20 ⁽³⁾
	3	465 ± 14 ⁽⁴⁾	438 ± 13 ⁽³⁾
	5	472 ± 14 ⁽⁴⁾	460 ± 14 ⁽³⁾

Примечание. *Возраст стратиграфических границ приведен в согласии с МСШ [Gradstein et al., 2020]; ⁽¹⁾ – Rb-Sr изохронный возраст и полученное первичное отношение ($^{87}Sr/^{86}Sr$)₀; данные из работ: ⁽²⁾ – Т.С. Зайцевой и др. [2005] и ⁽³⁾ – М.А. Семихатова и др. [1987]; ⁽⁴⁾ – модельный Rb-Sr возраст, рассчитанный с использованием первичного отношения ($^{87}Sr/^{86}Sr$)₀, равного 0.7090.

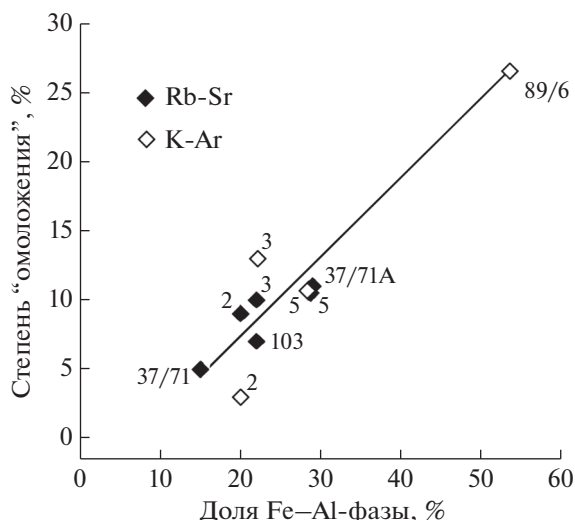


Рис. 8. Зависимость степени "омоложения" и доли Fe-Al-фазы в структуре глауконитов.

характерна более низкая степень структурного порядка минерала (см. рис. 4).

В ГСС верхней части нижнего кембрия Западной Литвы (скв. Аблинга-5, глубина 2261 м), в обр. 89/6, отмечаются самые высокие значения степени алюминиевости ($K_{Al} = 0.59$), отношения $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.48$ и межслоевого заряда (0.82) (см. табл. 3).

Rb-Sr и K-Ar геохронометрия ГСС

Изучение Rb-Sr изотопной систематики трех образцов ГСС (37/71А, 103, 37/71) из среднего кембрия и нижнего ордовика проводилось с применением методики выщелачивания 1 N раствором HCl, что позволяет получить для каждого образца триплет: кислотная вытяжка, остаток от выщелачивания и необработанная фракция. Rb-Sr датировки, вычисленные по ГСС из трех образцов тебрской (450 ± 10 млн лет), леэтесской (448 ± 9 млн лет) и зебреской свит (447 ± 11 млн лет) по триплетам представлены в табл. 4. Полученные изотопные датировки изученных ГСС "омоложены" относительно принятых для кембрия и нижнего ордовика возрастных рамок [Gradstein et al., 2020] на 5–10%.

Для трех образцов из нижнекембрийских пород (2, 3, 5) ранее были получены данные только для необработанных фракций ГСС [Семихатов и др., 1987]. K-Ar возраст варьирует в пределах 438–496 млн лет. Оценка Rb-Sr возраста ГСС этих образцов проведена методом вычисления модельных возрастов для необработанных фракций с предполагаемым первичным отношением $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7090$, которое максимально близко к этому значению в кембрийской морской воде [Ebne-

et al., 2001]. Модельные Rb-Sr возрасты трех образцов варьируют в интервале 472–458 млн лет и на 10% "омоложены" относительно стратиграфического возраста [Gradstein et al., 2020] (см. табл. 4). Обр. 89/6 "омоложен" в большей степени (25%), чем другие образцы (см. табл. 4).

На рис. 8 приведен график зависимости степени "омоложения" (отклонение полученных Rb-Sr и K-Ar возрастов по отношению к стратиграфическому, см. табл. 1) изученных ГСС от доли Fe-Al-фазы в их структуре, полученной по результатам моделирования дифракционных картин от неориентированных препаратов (см. табл. 1). Разброс точек относительно линии регрессии укладывается в пределы ошибок определения возраста. Полученная зависимость может указывать на то, что гетерогенность глауконитов, обусловленная присутствием Fe- и Fe-Al-фаз в составе минерала, формировалась как минимум в два этапа: во время диагенеза осадков (формирование Fe-фазы) и в процессе преобразования ГСС (формирование Fe-Al-фазы). Под воздействием вторичных процессов происходила частичная перекристаллизация глобуль (по трещинам и периферии зерен), сопровождающаяся выносом железа из структуры минерала (алюминизация) и удалением легкоподвижных радиогенных ^{87}Sr и ^{40}Ar . Безусловно, нельзя исключать существование некоторой первичной (диагенетической) гетерогенности, которая в данном случае, видимо, маскируется возникновением новых постдиагенетических Fe-Al-фаз. Таким образом, можно предполагать, что зерна ГСС представляют собой смесь двух генераций с различными изотопными характеристиками, что в результате и приводит к получению "омоложенных" значений возраста.

ОБСУЖДЕНИЕ

Генезис глауконитовых зерен

Аутигенное глауконитообразование в раннем палеозое происходило в спокойных гидродинамических условиях, при низкой скорости поступления терригенного материала, в присутствии свежего реакционноспособного органического вещества, когда в верхнем слое захороняющихся осадков устанавливались субоксидно-диоксидные геохимические обстановки раннего диагенеза. Именно такая благоприятная обстановка для образования аутигенного глауконитита (обр. 103) создавалась в нижнем ордовике Северной Эстонии в леэтесское время на отдельных участках ордовикского бассейна, включая ранее изученную значительную территорию месторождения фосфоритов Тоолсе, где аутигенный глауконитит латорпского горизонта (леэтесская свита) изучен в 25 скважинах [Хейнсалу, 1975]. Глобули из глау-

конитита месторождения Тоолсе сходны с ГСС обр. 103 из скв. F-109 (см. рис. 2а–г) по морфологии и взаимоотношениям друг с другом.

Таким образом, в ордовикском бассейне в пределах территории современной Северной Эстонии в начале лезтсеского времени сформировались отложения, содержащие значительные количества аутигенного глауконита, который не подвергался перемывам, тогда как по данным И.В. Николаевой [1977], в ордовикских отложениях Ленинградской области (латорпский горизонт), развиты глаукониты исключительно аллотигенного (перемытого происхождения).

Периоды спокойной обстановки, во время которой образуются глобулы, могут чередоваться с эпизодами повышенной гидродинамической активности водной среды, что приводит к взмучиванию и перемыву глауконитсодержащих осадков. Такая картина наблюдается в песчаных алевролитах нижнего кембрия люкатиской и тискреской свит Северной Эстонии (обр. 2, 3, 5) и в мелкозернистых песчаниках и алевролитах вирбалисской свиты (обр. 89/6) Западной Литвы. Впоследствии в зоне диагенеза могут вновь возникать условия для формирования крупных аутигенных глауконитовых глобул, которые соседствуют с аллотигенными разностями: в обр. 5, 3, 2, 89/6 присутствуют как мелкие глауконитовые глобулы, так и крупные, превышающие по размеру кварцевые зерна. В обр. 37/71А тебурской свиты преобладают мелкие разности, крупные зерна встречаются редко, что свидетельствует о преобладании аллотигенных зерен.

Формирование глауконитсодержащих известняков в бассейнах нижнего ордовика происходило локально, там, где на этапе раннего диагенеза в полулитифицированном осадке с разным количеством биогенных субстратов образуется благоприятная для глауконитообразования обстановка. Форма зерен (угловатая, полуугловатая) (см. рис. 2ж, з) свидетельствует о незначительных перемывах и (или) о переработке в процессе биотурбации, а глобулярная (в том числе мозговидная) форма и крупные размеры – о дальнейшем глауконитообразовании (см. рис. 2з). В работе В.Б. Ершовой [2008] также делается вывод об аутигенном происхождении мозговидных зерен и глауконитизированных биоморфных образований в известняках надлаторпского горизонта нижнего ордовика на территории Балтийско-Ладожского глинта.

Структурно-кристаллохимическая гетерогенность изученных образцов

Гетерогенность в глауконитовых зернах, наблюдаемая на макро и микроуровне: в шлифе, пробе, в одной плотностной фракции, в едином

зерне, – описана во многих работах [Ивановская, Ципурский, 1990; Ципурский и др., 1992; Дриц и др., 2013; Зайцева и др., 2018]. С.И. Ципурский [1992] изучил отдельные глобулы с помощью микродифракции электронов и локального энергодисперсионного анализа и обнаружил высокую степень гетерогенности химического состава микрочастиц (от глауконита до иллита), слагающих эти глобулы. Состав ГСС рассматривался как двухфазный, поскольку среди микрокристаллов статистически преобладали частицы железистого и алюминиевого состава. Такие же исследования были проведены для ГСС из глауконитсодержащих образцов нижнего кембрия Северной Эстонии и Восточной Сибири (р. Алдан) и нижнего рифея Северной Сибири (р. Котуйкан), было установлено, что они состоят из смеси микрочастиц глауконита и Fe-иллита с небольшой долей, собственно, иллита [Ивановская, Ципурский, 1990; Ципурский и др., 1992].

Рентгеновские дифрактограммы двухфазных образцов практически не отличаются от дифракционных картин однофазных глауконитов, за исключением области рефлексов 06l, 33l, расположенных в интервале углов от 60.0 до 62.0 2θ. В этой области для двухфазных ГСС наблюдается интенсивный дифракционный максимум асимметричной формы с плечом, расположенным со стороны больших углов 2θ. Впервые в работе В.А. Дрица, Б.А. Сахарова с соавторами [2013] для определения структурно-кристаллохимической гетерогенности ГСС было проведено моделирование четырех порошковых дифрактограмм различных плотностных фракций верхнепротерозойских ГСС. Были отобраны образцы ГСС с контрастными особенностями состава слюдистых минералов из терригенных вмещающих пород разного литологического типа. Выяснилось, что масштабы и формы проявления кристаллохимической гетерогенности слюдистых разновидностей, слагающих глобулы в гравелистых песчаниках и в более тонкозернистых породах усть-ильинской свиты (нижний рифей, Анабарское поднятие), различны: чем грубее вмещающий материал, тем шире диапазон физико-химических условий, при которых происходила кристаллизация слюдистых разновидностей.

Но гетерогенность состава ГСС может определяться не только широким диапазоном физико-химических условий на стадии диагенеза, но и процессами дальнейшего преобразования пород в условиях меняющихся обстановок минералообразования. Высокожелезистые ГСС могут формироваться при сравнительно низких температурах среды минералообразования (3–5°C), в которой наряду с другими химическими элементами содержатся достаточно высокие концентрации Fe²⁺-ионов. Образование высокоалюминиевых слюд требует более высоких температур, и чем

ниже температура, тем длительнее процесс кристаллизации [Eberl, Hower, 1976]. Таким образом, в диагенетическую стадию формирования индивидуальных слюдистых разновидностей в зернах ГСС следует ожидать первоначального образования железосодержащей слюдистой фазы, а затем на более поздних этапах — формирования Al-фазы [Дриц и др., 2013].

Изученные в рамках данной работы кембрийские и ордовикские образцы представляют собой породы с различной степенью цементации, залегающие на разных глубинах: от плотно сцементированных известняков и алевролитов до алевролитов и глауконитов средней степени цементации. Несмотря на это, все семь образцов характеризуются близкой структурно-кристаллохимической гетерогенностью в широком диапазоне смеси слюдистых микрокристаллов с разными параметрами b_i , меняющимися от 8.98 до 9.15 Å (см. рис. 5–7). В отличие от работы [Дриц и др., 2013] фазовый состав в данной работе не изучался, поэтому к Fe-фазе (глауконит), с некоторой долей условности, были отнесены слюдистые разновидности с $b_i = 9.07–9.15$ Å, а слюдистые разновидности с $b_i = 8.98–9.07$ Å соответствуют Al- и Al-Fe-фазам (совместно Al-глауконит, Fe-иллит, иллит) (см. рис. 5–7). В изученных кембрийских и ордовикских образцах не установлена связь между количеством Fe- и Al-фаз и определенным типом пород, которые были установлены для рифейских ГСС, имеющих стратиграфически значимый возраст, что могло бы указывать на первичную структурно-кристаллохимическую гетерогенность рифейских ГСС [Дриц и др., 2013].

Моделирование рентгеновских дифракционных картин от ориентированных препаратов показало, что образцы отличаются друг от друга содержанием разбухающих слоев: в нижнеордовикских ГСС (обр. 37/71, 103, см. табл. 1) содержание смектитовых слоев незначительное (4–6%) и чередование этих слоев неупорядоченное ($R = 0$), а в кембрийских ГСС (обр. 2, 3, 5, 89/6, 37/71A) кроме смектитовых присутствуют вермикулитовые слои, и в сумме содержание разбухающих слоев выше (11–13%), чередование слоев характеризуется тенденцией к упорядочению ($R = 2$). Примечательно (см. табл. 1), что количество разбухающих слоев связано со степенью “омоложения” ГСС: наименее “омоложенные” образцы 103 и 37/71 имеют минимальные содержания смектитовых слоев и не содержат вермикулитовых, тогда как наиболее “омоложенный” обр. 89/6 содержит в сумме максимальное количество смектитовых и вермикулитовых слоев (13%).

Изученные в этой работе ГСС “омоложены” и при этом в разной степени испытали постседиментационные преобразования. Установленная

прямая зависимость между степенью “омоложенности” и долей Fe–Al-фазы (см. рис. 8) указывает на то, что гетерогенность изученных глауконитов является следствием воздействия постдиагенетических процессов, приведших к частичной перекристаллизации зерен глауконита и потере радиогенных стронция и аргона. По-видимому, именно эти преобразования на тонком кристаллохимическом уровне маскируют первичную структурно-кристаллохимическую гетерогенность изученных ГСС. Таким образом, можно предполагать, что в изученных глобулях в диагенезе формировалась преимущественно Fe-фаза (глауконит), а на постдиагенетическом этапе в процессе частичной перекристаллизации ГСС формировалась Fe–Al-фаза, что и привело к наблюдаемому гетерогенному составу ГСС.

Моделирование дифракционных картин от неориентированных препаратов ГСС, позволило выявить особенности распределения слагающих глобули индивидуальных слюдистых разновидностей и их количественное соотношение, что открывает перспективы для усовершенствования метода Rb–Sr датирования таких сложных объектов как ГСС. Действительно, если ГСС представляет собой физическую смесь двух или более генераций, возникших на различных этапах, то зная их количественное соотношение и содержание ^{87}Rb , ^{86}Sr и ^{87}Sr в смеси, можно будет попытаться рассчитать содержание изотопов для каждой генерации и вычислить изотопный возраст каждой генерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассматриваются минералогические, структурно-кристаллохимические и изотопно-геохронологические характеристики семи образцов ГСС из отложений нижнего и среднего кембрия, а также из нижней и верхней частей нижнего ордовика Восточной Балтики (Северная Эстония, Западная Литва и Западная Латвия).

Минералогические особенности изученных ГСС (неоднородная окраска, трещиноватость, разнообразные формы глобуль) указывают на их вторичные изменения, происходившие на постдиагенетическом этапе преобразования пород. Химический состав, а также усредненные значения параметра элементарной ячейки b (9.056–9.094 Å) в образцах соответствуют Fe^{3+} - и $\text{Fe}^3\text{-Al}$ -содержащим диоктаэдрическим слоистым силикатам глауконит-иллитового ряда, которые представлены глауконитами с разной степенью алюминиевности (K_{Al} варьирует от 0.27 до 0.46) и Al-глауконитом ($K_{\text{Al}} = 0.59$).

Показано, что образцы отличаются друг от друга содержанием разбухающих слоев: в нижнеордовикских ГСС содержание смектитовых слоев незначительное (4–6%) и чередование этих слоев

неупорядоченное ($R = 0$), а в кембрийских ГСС присутствуют не только смектитовые, но и вермикулитовые слои, сумма которых составляет 11–13%, и чередование слоев характеризуется тенденцией к упорядочению ($R = 2$). Количество разбухающих слоев связано со степенью “омоложения” ГСС: наименее “омоложенные” образцы нижнеордовикских ГСС характеризуются минимальным содержанием смектитовых слоев и не содержат вермикулитовых, а наиболее “омоложенные” ГСС обр. 89/6 содержат максимальное количество смектитовых и вермикулитовых слоев.

Впервые для выяснения кристаллохимической гетерогенности нижнепалеозойских глобулярных диоктаэдрических 2 : 1 слоистых силикатов использован метод моделирования экспериментальных дифрактограмм. Применение этого метода показало, что глобулы в каждом из семи изученных образцов представляют собой физическую смесь индивидуальных слюдястых разновидностей разного состава с различными кристаллохимическими характеристиками. Рифейские, кембрийские и ордовикские образцы характеризуются гетерогенностью на структурно-кристаллохимическом уровне, т.е. являются полифазными, а не “двухфазными”, как отмечалось ранее и в наших работах, и в публикациях других авторов.

Установлено, что количество Fe- и Al-фаз в ГСС из кембрийских и ордовикских пород не связано со степенью цементации этих пород, как это было обнаружено для рифейских ГСС, где было показано, что чем более грубозернистым является вмещающий материал, тем шире диапазон физико-химических условий, что приводило к кристаллизации наиболее разнообразного ряда слюдястых разновидностей.

Обнаружена прямая зависимость между степенью “омоложения” и долей Fe–Al-фаз в составе ГСС, позволяющая предполагать, что гетерогенность изученных глауконитов возникла под воздействием постдиагенетических процессов, и, вероятно, замаскировала их первичную фазовую гетерогенность. Вторичные преобразования привели к частичной перекристаллизации ГСС по трещинам и периферийным зонам зерен и сопровождалась потерей радиогенных продуктов, что привело к “омоложению” изотопного возраста. Моделирование дифракционных картин, позволило установить количественное соотношение индивидуальных слюдястых разновидностей в составе ГСС, что в сочетании с данными изотопно-геохронологического изучения ГСС, вероятно, позволит в будущем рассчитать содержание изотопов для каждой слюдястой разновидности, вычислить в конкретном образце изотопный возраст каждой генерации и таким образом проследить историю формирования и постседиментационных преобразований глауконита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.В. Дронова, А.В. Зайцева и Б.Б. Звягину за консультации в процессе написания статьи, Е.В. Покровскую – за проведение рентгеноструктурного анализа, Г.В. Константинову – за помощь в выполнении изотопных исследований.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках тем Государственных заданий ГИН РАН и ИГГД РАН (№ FMUW-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брангулис А., Мурникс А., Нагле А., Фридрихсоне А.* Средне-Прибалтийский фациальный профиль венда и кембрия // Фашии и стратиграфия венда и кембрия запада Восточно-Европейской платформы / Отв. ред. Э.А. Пиррус. Таллин: АН ЭССР, 1986. С. 24–33.
- Геологический словарь. Т. 1. М.: Недра, 1978. 486 с.
- Горохов И.М., Яковлева О.В., Семихатов М.А., Мельников Н.Н., Ивановская Т.А., Кутявин Э.П.* “Омоложенный” Al-глауконит в пограничных венд-кембрийских отложениях Подольского Приднестровья (Украина): Rb-Sr и K-Ar систематика и ^{57}Fe мессбауэровские спектры // Литология и полез. ископаемые. 1997. № 6. С. 616–635.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А.* Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.
- Дриц В.А., Каменева М.Ю., Сахаров Б.А., Ципурский С.И., Смоляр Б.Б., Букин А.С., Салынь А.Л.* Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкозернистых филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 200 с.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А., Ивановская Т.А., Покровская Е.В.* Микроуровень кристаллохимической гетерогенности докембрийских глобулярных диоктаэдрических слюдястых минералов // Литология и полез. ископаемые. 2013. № 6. С. 552–580.
- Дронов А.В.* Секвенс-стратиграфия ордовикского палеобассейна Балтоскандии / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. СПб., 2000. 32 с.
- Дронов А.В.* Осадочные секвенции и колебания уровня моря в ордовике Балтоскандии // Стратиграфия в начале XXI века – тенденции и новые идеи / Отв. ред. Ю.Б. Гладенков, Н.В. Межеловский. М.: Геокарт, Геос, 2013. С. 63–92.
- Ершова В.Б.* Глауконит из латорпского надгоризонта (нижний ордовик) Ленинградской области // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География. 2008. № 1. С. 15–19.
- Зайцева Т.С., Ивановская Т.А., Горохов И.М., Звягина Б.Б., Мельников Н.Н., Яковлева О.В.* Минералогия, мессбауэровские характеристики и K-Ar возраст глауконита из нижнекембрийских отложений Западной Литвы // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 4. С. 403–415.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Ивановская Т.А., Константинова Г.В., Доржиева О.В.* “Омоложенные” глобулярные слоистые силикаты в рифейских отложениях Оленекского поднятия Северной Сибири: кристаллохимическая идентификация и

- геологическое значение Rb-Sr и K-Ar датировок // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. № 5S. С. S3–S26.
- Ивановская Т.А., Ципурский С.И., Яковлева О.В.* Глобулярные слоистые силикаты нижнего кембрия Северной Эстонии // Литология и полез. ископаемые. 1991. № 4. С. 120–127.
- Ивановская Т.А., Гентнер А.Р.* Глауконит на разных стадиях литогенеза в отложениях нижнего кембрия Западной Литвы // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 3. С. 227–240.
- Ивановская Т.А., Зайцева Т.С., Звягина Б.Б., Сахаров Б.Б.* Структурно-кристаллохимические особенности глобулярных слоистых силикатов глауконит-иллитового состава (поздней протерозой, Северная Сибирь) // Литология и полез. ископаемые. 2012. № 6. С. 562–584.
- Ивановская Т.А., Звягина Б.Б., Сахаров Б.А., Зайцева Т.С., Покровская Е.В., Доржиева О.В.* Глобулярные слоистые силикаты глауконит-иллитового состава в отложениях верхнего протерозоя и нижнего кембрия // Литология и полез. ископаемые 2015. № 6. С. 510–537.
- Кац М.Я.* Анализ гетерогенности минералов. М.: Наука, 1977. 155 с.
- Косовская А.Г., Дриц В.А.* Вопросы кристаллохимической и генетической классификации слюдястых минералов осадочных пород // Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. 320 с.
- Менс К.А.* Детализация стратиграфической схемы нижнего кембрия запада Восточно-Европейской платформы // Фации и стратиграфия венда и кембрия запада Восточно-Европейской платформы / Отв. ред. Э.А. Пиррус. Таллин: АН ЭССР, 1986. С. 24–33.
- Менс К.А., Пиррус Э.А.* Стратотипические разрезы кембрия Эстонии. Таллин: Валгус, 1977. 169 с.
- Николаева И.В.* Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск: Наука, 1977. 321 с.
- Пиррус Э.А.* Литогенез венда и кембрия Северной Прибалтики / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. Л.: ВСЕГЕИ, 1989. 44 с.
- Пиррус Э.А.* Основные процессы аутигенного минералообразования в терригенных отложениях венда и кембрия Северной Прибалтики // Аутигенные минералы терригенных отложений Прибалтики / Под ред. Х.А. Вийдинга. Таллин: АН ЭССР, 1981. С. 5–21.
- Рятсен М.* Фашиальное распределение глауконита и его морфологических типов в раннекембрийском бассейне вергальско-раусвеского времени в Северной Прибалтике // Фации и стратиграфия венда и кембрия запада Восточно-Европейской платформы / Отв. ред. Э.А. Пиррус. Таллин: АН ЭССР, 1986. С. 92–98.
- Семухатов М.А., Горюхов И.М., Ивановская Т.А., Рублев А.Г., Кутявин Э.П., Яковлева О.В., Бизунок М.Б.* Rb-Sr и K-Ar возраст глобулярных слоистых силикатов рифея и кембрия СССР: Материалы к оценке геохронометра // Литология и полез. ископаемые. 1987. № 5. С. 78–96.
- Стратиграфия верхнекембрийских и кембрийских отложений запада Восточно-Европейской платформы / Под ред. Б.М. Келлера, А.Ю. Розанова. М.: Наука, 1979. 236 с.
- Стратотипические и опорные разрезы венда, кембрия и ордовика Латвии / Ред. А.П. Брангулис. Рига: Зинанте, 1989. 155 с.
- Ульст Р.Ж., Гайлите Л.К., Яковлева В.И.* Ордовик Латвии. Рига: Зинанте, 1982. 294 с.
- Хейнсалу Х.* О литологии глауконитовых пород O₁L₁ месторождения Тоолсе // Известия АН ЭССР. 1975. Т. 24. Химия. Геология. № 3. С. 213–218.
- Ципурский С.И., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А., Звягина Б.Б., Дриц В.А.* О природе сосуществования глауконита, Fe-иллита и иллита в глобулярных слюдястых образованиях из отложений разного литологического типа и возраста // Литология и полез. ископаемые. 1992. № 5. С. 65–75.
- Eberl D., Hower J.* Kinetics of illite formation // GSA Bulletin. 1976. V. 87. № 9. P. 1326–1330.
- Ebneth S., Shields G.A., Veizer J., Miller J.F., Shergold J.H.* High-resolution strontium isotope stratigraphy across the Cambrian-Ordovician transition // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. P. 2273–2292.
- Gailīte L.I., Kuršs V., Lukševiča L., Lukševičs E., Pomeranceva R., Savaitova L., Stinkulis Ģ., Zabele A.* Legends for geological maps of Latvian bedrock. Riga: State Geological Survey, 2000. 101 p.
- Gradstein F.M., Ogg J.G., Schmitz M.D., Ogg G.M.* Geologic Time Scale 2020. Imprint: Elsevier, 2020. V. 1. 561 p.
- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso M.L.L., Galán E., Kogure T., Stanjek H.* 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. 2006. V. 54. P. 761–772.
- Jankauskas T.* Cambrian stratigraphy of Lithuania. Vilnius: Institute of geology of Lithuania, 2002. 249 p.
- Jankauskas T., Laškova L.* Kambras (Кембрий) / Ed. V. Baltrūnas // Evolution of Earth. Crust and its resources in Lithuania. Vilnius: Petro ofsetas, 2004. P. 50–56.
- Meidla T.* Ediacaran and Cambrian stratigraphy in Estonia: an updated review // Estonian Journal of Earth Sciences. 2017. V. 66. № 3. P. 152–160.
- Mens K., Pirrus E.* Vendian. Cambrian // Geology and Mineral Resources of Estonia / Eds A. Raukas, A. Teedumäe. Tallinn: Estonian Academy Publishers, 1997. P. 35–51.
- Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval' P.W., Müller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.-L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z. & Wones D.R.* Nomenclature of the micas // Clays Clay Miner. 1998. V. 46. № 5. P. 586–595.
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A.* Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile fitting // Clays Clay Miner. 1999. V. 47. P. 555–566.
- Viira V., Mens K., Nemliher J.* Lower Ordovician Leetse formation in the North Estonian Klint area // Proc. Estonian Acad. Sci. Geol. 2006. V. 55. P. 156–174.
- Zviagina B.B., Drits V.A., Sakharov B.A., Ivanovskaya T.A., Dorzhieva O.V., McCarty D.K.* Crystal-chemical regularities and identification criteria in Fe-bearing, K-dioctahedral 1M micas from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data // Clays Clay Miner. 2017. V. 65. P. 234–251.

Globular Phyllosilicates of the Glauconite-Illite Series in the Cambrian and Ordovician Rocks of the Eastern Baltica (North Estonia, Western Lithuania, Western Latvia)

T. A. Ivanovskaya^{1, *}, B. A. Sakharov^{1, **}, T. S. Zaitseva^{2, ***}

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

²*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, Makarova emb., 2, St. Petersburg, 199034 Russia*

*e-mail: tat.ivanovskaya2012@yandex.ru

**e-mail: sakharovb@gmail.com

***e-mail: z-t-s@mail.ru

The mineralogical, structural and crystal-chemical features of seven samples of globular phyllosilicates of the glauconite-illite series (GPS) from the Lower Cambrian of Northern Estonia and Western Lithuania, from the Middle Cambrian of Western Latvia, and also from the Lower Ordovician of Northern Estonia and Western Latvia are considered for the first time. The Al index GPS ($K_{Al} = {}^VIAl / [{}^VIFe^{3+} + {}^VIAl]$) varies from 0.27 to 0.59, which allows us to attribute them to the glauconite-illite series, in which GPS are represented mainly by glauconites (the Al index is $K_{Al} = 0.27-0.46$) and one sample of Al-glauconite ($K_{Al} = 0.59$). The content of K_2O in minerals is from 7.12 to 7.90%. For the first time, the content of expandable layers (4–13%), their types (smectite, vermiculite) and the character of their alternation ($R = 0$, $R = 2$) were determined in the studied samples by simulation of experimental X-ray diffraction patterns from oriented preparations. Simulation of X-ray diffraction patterns obtained from nonoriented preparations made it possible to reveal the degree of three-dimensional order, and mean values of the unit-cell parameter b (9.056–9.094 Å) as well as the features of the distribution of their individual micaceous varieties and to establish the heterogeneity of the samples. Based on these data, the microheterogeneity of the Cambrian and Ordovician GSSs was established and compared with the heterogeneity in the previously studied Riphean GPS [Drits et al., 2013]. The obtained Rb-Sr и K-Ar ages for the Middle Cambrian and Lower Ordovician samples, as well as the earlier published dates for the Lower Cambrian samples, are “rejuvenated” compared to age limits accepted for the Cambrian and Lower Ordovician [Gradstein et al., 2020]. The dependence of the Cambrian and Lower Ordovician “rejuvenated” isotopic dates and the discovered GPS heterogeneity, as well as possible reasons for its occurrence, are discussed.

Keywords: glauconite, mineralogy, crystal-chemistry, Lower and Middle Cambrian, Lower Ordovician, heterogeneity of GPS, Rb-Sr age.