УДК 551

СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И Rb–Sr возраст глобулярного глауконита усть-ильинской свиты (нижний рифей, анабарское поднятие)

© 2020 г. Т. С. Зайцева^{*a*, *}, Т. А. Ивановская^{*b*}, Б. А. Сахаров^{*b*}, Б. Б. Звягина^{*b*}, О. В. Доржиева^{*c*}

^аИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^bГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия ^cИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия *e-mail: z-t-s@mail.ru Поступила в редакцию 06.04.2020 г. После доработки 17.04.2020 г.

Принята к публикации 17.06.2020 г.

Впервые получены минералогические, структурно-кристаллохимические и изотопно-геохронологические данные для глауконита усть-ильинской свиты нижнего рифея на р. Маган (западный склон Анабарского массива, Северная Сибирь). Установлено, что глауконит из линзовидного прослоя рыхлого глауконитита (содержание глауконитовых зерен ≥ 80%) содержит две совокупности смешанослойных кристаллов, в которых слюдистые слои (93%) чередуются либо со смектитовыми (7%), либо с вермикулитовыми (7%) слоями с фактором ближнего порядка R = 3. Степень алюми-ниевости $K_{Al} = ({^{VI}Al}/({^{VI}Fe^{3+} + {^{VI}Al}}))$, равная 0.45, позволяет отнести исследованный слюдистый минерал к собственно глаукониту, с параметром элементарной ячейки b = 9.065Å и содержанием K₂O = = 8.29%. Сравнение новых данных с полученными ранее минералого-кристаллохимическими характеристиками глауконитов из пород усть-ильинской свиты разреза на р. Котуйкан (2.5 км выше устья р. Илья), расположенного в 65 км южнее разреза на р. Маган, позволяет отметить как сходство, так и некоторые различия. Анализ кристаллохимической гетерогенности в глобулях котуйканских глауконитов, отобранных из литологически различных пород, позволил выявить особенности распределения слагающих эти глаукониты индивидуальных слюдистых разновидностей. Изотопное датирование глауконита из разреза на р. Маган проведено вместе с моделированием распределения октаэдрических катионов в его кристаллической структуре; полученные результаты сопоставлены с данными мессбауэровской и ИК-спектроскопии. Этот подход, наряду с детальными минералогическими и кристаллохимическими исследованиями, позволяет корректно оценивать стратиграфическое значение изотопных датировок. Полученные результаты показывают, что Rb-Sr возраст глауконита из маганского разреза (1474 ± 21 млн лет) практически совпадает (в пределах ошибки метода) с полученными ранее Rb–Sr и K–Ar датировками (1485 \pm 13 и 1459 \pm 20 млн лет соответственно) усть-ильинской свиты по глауконитам котуйканского разреза [Зайцева и др., 2016], фиксирует время раннего диагенеза осадков и пригоден для оценки возраста свиты.

Ключевые слова: глауконит, минералогия, кристаллохимия, Rb–Sr возраст, нижний рифей, Анабар. **DOI:** 10.31857/S0024497X20060105

Глобулярные слоистые силикаты (ГСС) глауконит-иллитового ряда являются важными минералами-геохронометрами осадочных пород в рифейских разрезах Анабарского поднятия Северной Сибири. Согласно классификации Международных комитетов по слюдам и глинистым минералам IMA NC и AIPEA NC [Rieder et al., 1998; Guggenheim et al., 2006] и работам [Коссовская, Дриц, 1971; Ивановская и др., 2015, 2017], среди диоктаэдрических низкозарядных слюдистых минералов по степени алюминиевости ($K_{Al} = {^{VI}Al}/{(^{VI}Fe^{3+} + {^{VI}Al})}$) выделяются глаукониты, Al-глаукониты, Fe-иллиты и иллиты ($K_{Al} \le 0.5, 05-0.6, 0.6-0.8$ и ≥ 0.8), образующие единый композиционный ряд. Анализ взаимозависимости между параметрами элементарных ячеек и катионным составом Fe-содержащих K-диоктаэдрических слюд 1*M* [Zviagina et al., 2017] показал, что эти минералы подразделяются на следующие группы по степени алюминиевости (K_{Al}): Fe-содержащие иллиты, в

т.ч. собственно Fe-содержащие Mg-богатые иллиты с ($K_{Al} > 0.8$); Fe-иллиты ($0.65 \le K_{Al} \le 0.75$); Alглаукониты ($0.5 \le K_{Al} \le 0.6$); глаукониты ($K_{Al} < 0.5$) и селадониты ($K_{Al} < 0.2$). Предложенная классификация позволяет преодолеть ограничения, заложенные в номенклатуре IMA и AIPEA.

Ранее в фанерозое отмечались преимущественно глаукониты, а в докембрии – их Al-аналоги [Николаева, 1977 и др.]. Этим распространенным представлениям о приуроченности Al-аналогов глауконита к докембрию противоречат данные изучения образцов пород усть-ильинской свиты нижнего рифея (Анабарское поднятие), дебенгдинской свиты среднего рифея (Оленекское поднятие) и окосской свиты (северо-восток Русской плиты), в которых были установлены собственно глаукониты [Ивановская, Ципурский, 1990; Ивановская и др., 2012; Дриц и др., 2013; Зайцева и др., 2017; Голубкова и др., 2015], с *K*_{A1} = = 0.40 - 0.45, 0.34 - 0.45 и 0.38 соответственно). В частности, именно в разрезе нижнерифейских отложений усть-ильинской свиты на р. Котуйкан впервые были обнаружены собственно глаукониты [Ивановская, Ципурский, 1990].

В настоящей работе рассматриваются минералогические, структурно-кристаллохимические и изотопно-геохронологические данные, которые были получены для образца глауконита, отобранного из линзовидного прослоя рыхлых глауконититов (содержание глауконитовых зерен $\geq 80\%$) в разрезе усть-ильинской свиты на р. Маган. Этот разрез расположен в 65 км южнее котуйканского разреза, в работе приводится сравнение опубликованных ранее и новых данных. Анализ структурно-кристаллохимических особенностей ГСС из разных разрезов усть-ильинской свиты указывает на некоторые различия гидродинамического режима осадконакопления, а также физикохимических условий среды аутигенного минералообразования, обусловленных проницаемостью осадков, присутствием органического вещества, химическим составом, активностью минерализованных растворов и др. Полученный изохронный Rb-Sr возраст образца глобулярного глауконита (р. Маган), изученного прецизионными методами, так же, как и ранее определенный Rb–Sr и К–Ar методами возраст ГСС из опорного разреза усть-ильинской свиты (р. Котуйкан) западного склона Анабарского поднятия [Зайцева и др., 2016], соответствуют нижнему рифею. Эти данные являются важными вкладом в уточнение общей стратиграфической шкалы раннего рифея (раннего мезопротероя) Северной Евразии.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рифейский разрез западного склона Анабарского поднятия включает две серии: терригенную мукунскую (до 800 м), перекрывающую архейпалеопротерозойский кристаллический фундамент, и карбонатную билляхскую (до 1100 м), которая с угловым несогласием перекрывается венд-кембрийскими отложениями. В основании билляхской серии на лабазтахских песчаниках трансгрессивно залегает терригенно-карбонатная последовательность (60-70 м) усть-ильинской свиты, которая ближе к кровле постепенно сменяется котуйканскими строматолитовыми доломитами. Нижняя граница билляхской серии проводится по пласту глауконитсодержащих конгломератов, гравелитов и песчаников, который знаменует начало широкомасштабной морской трансгрессии [Сергеев, 2006]. По составу отложения усть-ильинской свиты билляхской серии являются переходными от залегающей ниже терригенной мукунской серии к существенно-доломитовым породам вышележащей билляхской серии (котуйканская и юсмастахская свиты) анабарского рифея. Крайне мелководные прибрежно-морские и дельтовые обстановки мукунского времени сменились более глубоководными лагунными и морскими обстановками билляхского времени [Вейс и др., 2001 и др.].

В опорном разрезе усть-ильинской свиты, вскрывающемся на правом берегу р. Котуйкан в 2.5 км выше р. Илья, по соотношению переслаивающихся друг с другом карбонатных, терригенных обломочных и глинистых пород выделяются три пачки (рис. 1, 2). Нижняя пачка (8-10 м) песчано-алевролитовая, с подчиненными прослоями гравелитов и аргиллитов. Для нее характерно присутствие косо- и волнистослоистых разнозернистых глауконитовых песчаников, которые в средней пачке свиты (25-30 м) замещаются аргиллитами и алевролитами с единичными прослоями мелкозернистых песчаников. Породы характеризуются горизонтальной или субгоризонтальной слоистостью, вплоть до тонкой ламинации (≤ 1-2 мм). У кровли средней пачки появляются единичные пласты доломитов, количество которых заметно увеличивается в верхней пачке (17-20 м) усть-ильинской свиты, представленной в основном аргиллитами с прослоями доломитов.

Глобули глауконита встречены на многих уровнях разреза, но наиболее крупные разности обнаружены на трех из них, из которых и были отобраны образцы для исследований. Обр. 400/3 отобран в основании нижней пачки и представлен гравелито-песчаником; обр. 402/1 и 402/2 отбирались в 20–22 м в средней пачке, и представлены песчаным и сильноглинистым алевролитом, соответственно [Ивановская, Ципурский, 1990]. В этом разрезе в маломощных прослоях серых и темно-серых тонкослоистых сильноглинистых алевролитов были встречены (в 2–4.5, 7–8 и 21–23 м выше подошвы свиты) органостенные



Рис. 1. Географическое положение изученных разрезов на реках Котуйкан (1) и Маган (2).

микрофоссилии со сложным строением, крупного размера и хорошей сохранности — желтой и светло-желтой окраски [Вейс, Воробьева, 1992; Вейс, Петров, 1994 и др.] (см. рис. 2). Согласно современным данным, возраст этой представительной ассоциации органостенной микробиоты оценивается как раннерифейский (ранне-мезопротерозойский) [Sergeev et al., 2017].

В изученном разрезе на р. Маган (N 70°0.5', Е 104°55') среди плотных песчаных, алевролитовых и глинистых пород усть-ильинской свиты, в 16 м выше основания базальной пачки встречен линзовидный прослой рыхлых глауконититов (см. рис. 1, 2, обр. 7143). Образец глауконитита был передан нам для изучения П.Ю. Петровым. Отметим, что и в котуйканском разрезе среди переслаивающихся песчаных и алевролитовых пород также встречаются линзовидные образования, заметно обогащенные глауконитом по сравнению с вмещающими породами. Котуйканский и маганский разрезы очень сходны по строению и представленные в них отложения включают по существу идентичные микробиоты [Вейс и др., 20011. В целом нижняя часть (около 30 м) устьильинской свиты, из которой происходят микрофосиллии и прослои глауконититов, интерпретируются как осадки начальной стадии трансгрессии, накапливавшиеся в средней части открытого шельфа при дальнейшем углублении бассейна Вейс, Воробьева, 1992; Вейс, Петров, 1994; Вейс и др., 2001; Сергеев, 2006 и др.].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Глауконитовые зерна выделялись из плотных пород по обычной методике, применяемой авторами [Ивановская и др., 2012]. Рыхлые глауконититы (обр. 7143) промывались, рассеивались на ситах и подвергались ультразвуковой обработке на диспергаторе модели GT Sonic-P₃. Наиболее крупные глобули (0.63–0.315 мм) выделялись из рыхлых глауконититов при помощи тяжелых жидкостей с плотностью 2.7, 2.8 и 2.9 г/см³. Полученная фракция глобуль с плотностью 2.75– 2.85 г/см³ окончательно очищалась от сростков иглой под бинокулярным микроскопом.

Изучение минералов проводилось с использованием комплекса методов, включающих методы оптической и электронной микроскопии, микрозондового и рентгенодифракционного анализа, инфракрасную и мессбауэровскую спектроскопию, а также методы изотопно-геохронологического изучения минералов.

В работе использовались данные, полученные с помощью электронографического метода для пластинчатых и тонкодисперсных слоистых силикатов котуйканского разреза. Они были выделены из обломочных пород нижней и средней пачек свиты, а также из аргиллитов верхней пачки свиты (фракции размером от <0.6 до <3 мкм) [Ивановская, Ципурский, 1990].

<u>Сканирующая электронная микроскопия и</u> <u>микрозондовый анализ.</u> Исследование микро-

551



Рис. 2. Схематический разрез усть-ильинской свиты (западный склон Анабарского массива) в бассейнах рек Котуйкан и Маган.

Свиты: Кt – котуйканская, Lb – лабастахская. Микрофоссил. – микрофоссилии – Mf, глауконит – Gl. 1 – гравелистые песчаники, 2 – песчаники, 3 – алевролиты, 4 – аргиллиты, 5 – доломиты, 6 – строматолитовые доломиты, 7 – линзы глауконититов, 8 – номера образцов. Обр. 401/1 – 401/17 – (р. Котуйкан) [Ивановская, Ципурский, 1990]. Обр. 400/3, 402/2, 402/1 и 7143 – глаукониты, отобранные на реках Котуйкан и Маган, соответственно.

структуры глауконитовых зерен, а также полуколичественный анализ их катионного состава осуществлялись с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) CamScan MV-2300, снабженного энергодисперсионной приставкой INCA-200 (Oxford Instrument) (аналитики В.В. Михеев, Н.В. Горькова). Микроанализ проводился в точке площадью 1 мкм². Суммарные содержания оксидов нормированы на 100%. Общее содержание воды определялось методом прокаливания в Лаборатории химико-аналитических исследований ГИН РАН (аналитик М.В. Рудченко).

<u>Рентгеновская дифракция.</u> Рентгеновские дифракционные картины для зерен глауконита и глинистой фракции (<5 мкм) обр. 7143 были получены с помощью дифрактометра D8 фирмы Вгикег (Си K_{α} -излучение). Дифракционные картины регистрировались в интервале углов от 3.0° до 49.5° 20 для ориентированных препаратов, и в интервале от 16.0° до 64.0° 20 для неориентированных порошковых препаратов, полученных из растертых глобуль. Интенсивности измерялись дискретно, с шагом 0.05° 20 и экспозицией 180 с. Методология моделирования экспериментальных дифрактограмм глауконитовых зерен детально описана в работе [Дриц и др., 2013].

<u>Мессбауэровская спектроскопия</u>. С помощью мессбауэровской спектроскопии оценивалось химическое и структурное состояние железа в глауконите (обр. 7143). Мессбауэровские спектры были получены в ИГГД РАН при комнатной температуре на мессбауэровском спектрометре СМ1201. Аппаратурная ширина линии в спектре эталонного α -Fe составляла 0.23 ± 0.01 мм/с. Угол между нормалью к образующей конуса и направлением к источнику гамма-излучения составлял в мессбауэровском спектрометре 54.7° и позволял исключить асимметрию дублетов квадрупольного расшепления, связанную с ориентацией образца [Ericsson, Wäppling, 1976]. Плотность поглотителя по природному железу не превышала 5 мг/см². Качество разложения спектра оценивалось при помоши критерия Пирсона (γ^2).

ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры поглощения глауконита обр. 7143 были получены на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 80v фирмы Bruker, оснащенном детектором DTGS и KBrсветоделителем (ГИН РАН). Для изучаемого образца производилось 256 сканирований в средней области (4000-400 см⁻¹), в условиях вакуумной откачки с разрешением 4 см⁻¹. Предварительно истертый и спрессованный в виде таблетки с KBr образец прогревался в стеклянной бюксе с CaCl₂ в течение суток при температуре 150°С. Спектры образцов 402/1 и 400/3 были получены по той же методике и приведены в работе [Zviagina et al., 2017]. Обработка результатов была проведена при помощи программы OPUS 7.0. Коррекция базовой линии производилась в автоматическом режиме методом рассеивания Rubberband (количество точек – 64). Разложение и фиттинг области валентных колебаний OH-групп (3700-3500 см⁻¹) спектра глауконита обр. 7143 проводилось с помощью программы OPUS 7.0, а обр. 402/1 – с помощью программы Galactic PeakSolveTM. Качество разложения оценивалось величиной остаточной среднеквадратичной ошибки Local residual RMS error, которая должна быть минимальна, а также по степени соответствия катионного состава образца, рассчитанного из ИК-данных, его кристаллохимической формуле.

Сопоставление теоретических картин распределения катионов в октаэдрической сетке ГСС с данными мессбауэровской и ИК-спектроскопии. Полученные данные мессбауэровской и ИК-спектроскопии сопоставляли с теоретическими картинами распределения катионов в структуре глобулярных слоистых силикатов по алгоритму моделирования, подробно рассмотренному ранее в работах Т.С. Зайцевой с соавторами [2016, 2017], в основе которого лежит методология Л.Г. Дайняк с соавторами [Dainyak, Drits, 1987; Dainyak et al., 2004. 2009. 2013]. Использованный при моделировании подход основан на том, что формирование и преобразование Rb-Sr системы в глобулярных слоистых силикатах синхронны этапам структурной эволюции минералов в ходе литогенеза осадочных толщ. Постдиагенетическая перекристаллизация может привести к изменению химического состава и преобразованию кристал-

2020

лической структуры ГСС, следствием чего является потеря накопленных радиогенных ⁸⁷Sr и ⁴⁰Ar [Горохов и др., 1995; Зайцева и др., 2018]. Моделирование позволяет разграничить стратиграфически значимые изотопные возрасты, соответствуюшие времени образования глауконитов на стадии раннего диагенеза (приближенного во времени к осадконакоплению) и "омоложенные" возрасты, отражающие время последующих геологических событий.

Изотопная геохронометрия. При изучении Rb-Sr изотопной систематики навеску глауконита (обр. 7143) разлагали в смеси концентрированных HF, HCl и HNO₃ при температуре 100°C в течение трех суток. Образец предварительно обработали 1 N HCl для удаления Sr, адсорбированного на поверхности зерен глауконита и/или входящего в состав аутигенных несиликатных минералов. Содержание Rb и Sr в вытяжке (L), остатке от вышелачивания (R) и в образце, не подвергавшемуся выщелачиванию (W), определяли методом изотопного разбавления со смешанным индикатором ⁸⁷Rb-⁸⁴Sr. Из этих же данных вычисляли отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Измерение изотопного состава Rb проводили на многоколлекторном масс-спектрометре Finnigan MAT 261, а изотопного состава Sr – на многоколлекторном массспектрометре Triton TI (ИГГД РАН). Среднее значение отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в изотопном стандарте NIST SRM-987 в ходе работы составляло 0.710281 ± 0.000005 (2 σ_{cp} , n = 26). Аналитическая погрешность определения отношения ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr в минералах оценивалась равной $\pm 1\%$ (2 σ), а отношения 87 Sr/ 86 Sr как $\pm 0.1\%$ (2 σ). Воспроизводимость и правильность методики проведения исследований контролировались анализом стандартного полевого шпата NIST 70а. Средние содержания Rb и Sr и отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в этом образце в процессе работы составляли соответственно 523 и 65.5 мкг/г и 1.20075.

Параметры изохроны рассчитывали полиномиальным методом наименьших квадратов [McIntyre et al., 1966]. Погрешности определения Rb-Sr возраста приведены на уровне двух стандартных отклонений (2σ).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗИОВ

Краткая характеристика пород усть-ильинской свиты

Как отмечалось выше, котуйканский и маганский разрезы сходны по строению. Породы первого разреза были изучены ранее [Ивановская, Ципурский, 1990; Вейс, Воробьева, 1992], поэтому здесь отметим только их основные особенности. Из второго разреза изучен только образец

ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ Nº 6 рыхлого глауконитита, описание пород этого типа приводится впервые. Рассмотрим литологоминералогические особенности изученных пород в разрезах.

Котуйканский разрез. Среди терригенных пород, представленных гравелито-песчаниками, песчаниками и алевролитами, по составу выделяются кварцевые, полевошпат-кварцевые и кварцполевошпатовые разновидности (см. рис. 2, пачки 1, 2). В качестве примесей в них встречаются пластинчатые минералы различной окраски: бесцветные, зеленые, зеленовато-бурые и бурые. Последние являются разновидностями измененного биотита и по составу близки к иллитам и плохоокристаллизованным Fe²⁺, Мд-хлоритам (параметр b = 9.26 - 9.28Å). Породы характеризуются конформно-регенерационными структурами и различным содержанием глинистой составляющей, в составе которой преобладают слюдистые минералы от иллита до глауконита (параметр элементарной ячейки b = 9.02 - 9.07 Å), присутствуют следы хлорита [Ивановская, Ципурский, 1990]. Аргиллиты залегают в разрезе на разных уровнях, но наиболее детально они были изучены в верхней части свиты (см. рис. 2, пачка 3). Как правило, аргиллиты неравномерно алевритовые, иногда слюдистые, с переменным содержанием карбонатного материала, разнозернистого гематита, пирита и гидроксидов железа. Породы состоят преимущественно из тонкодисперсного Fe-иллита (b = 9.04Å), с незначительной примесью плохоокристаллизованного триоктаэдрического хлорита (b = 9.22 - 9.30Å) и каолинита [Ивановская, Ципурский, 1990]. Перечисленные особенности в целом указывают на глубинно-катагенетические преобразования терригенных пород.

Маганский разрез. Рыхлые глауконититы (обр. 7143) в разрезе усть-ильинской свиты на р. Маган отобраны из линзовидного прослоя, встреченного среди тонкопереслаивающихся плотных мелкозернистых песчаников, алевролитов и аргиллитов. В преимущественно рыхлом материале этого прослоя встречаются небольшие плотные участки породы, в разной степени ожелезненные, которые представлены глаукониткварцевыми алевролитами с примесью полевых шпатов (< 10%) (рис. 3а-г) и глинистого материала; последний, по рентгеновским данным, состоит из тонкодисперсного глауконита (b = 9.06 A) и незначительной примеси хлорита. В породах в виде цемента присутствуют также гетит и гематит. Под микроскопом видно, что в плотных участках алевролитов, в которых преобладают кварцевые зерна, развиты конформно-регенерационные структуры, а отдельные зерна глауконита деформированы в процессе гравитационного уплотнения пород. Эти признаки характеризуют преобразования усть-ильинских кварц-глауконитовых пород разреза на р. Маган в целом, как соответствующие стадии глубинного катагенеза, так же, как и терригенных пород котуйканского разреза.

При поднятии территории, изменение состава пластовых вод привело к ожелезнению отдельных участков в алевролитах и глауконититах. В поверхностных условиях эти участки сильнее подвергались выветриванию и претерпели частичную дезинтеграцию, в результате в составе линзы кварц-глауконитовых алевролитов в настоящее время преобладает рыхлая масса. Подобная картина наблюдалась в глауконититах, залегающих среди песчано-алевролитовых пород и аргиллитов на других стратиграфических уровнях и в других разрезах среднего рифея Оленекского поднятия и Восточной Сибири (арымасская, хайпахская свиты и тоттинская свита, соответственно), а также в укской свите верхнего рифея Южного Урала [Зайцева и др., 2008; Ивановская и др., 2012, 2015].

Минералогические особенности глауконитовых зерен

Физические свойства зерен. Окраска зерен в изученных фракциях - голубовато-зеленая и темно-зеленая, наиболее темные тона характерны для обр. 402/1, 7143, а более светлые – обр. 400/3. Преобладающая размерная фракция в изученных образцах находится пределах 0.315-0.63 мм. В образцах 402/1 и 400/3 прецизионными методами изучались зерна размерностью 0.315-0.4 мм [Дриц и др., 2013], а в обр. 7143 чуть более крупные – 0.315–0.63 мм; плотность изученных зерен в образцах составляет 2.75-2.8 и 2.75-2.85 г/см³, соответственно. Таким образом, изученные зерна в трех образцах пород усть-ильинской свиты характеризуются близкими цветовыми, морфологическими, гранулометрическими и плотностными характеристиками. Глауконит в изученных породах образует глобули (зерна округлые, эллипсоидальные, уплощенные и др.), зерна неправильной формы, а также (обр. 7143) цементирующую глауконитовую массу. Для исследования использовались преимущественно зерна глобулярной формы, без включений посторонних минералов (кварца, пирита, лейкоксена и др.). Микроструктура зерен во всех трех образцах сходная, характерная для глобулярных слоистых силикатов глауконит-иллитового состава - спутанночешуйчатая или однородно ориентированная. образованная микрокристаллами размерностью 1-4 мкм. В качестве примера приведены макро- и микроскопические особенности глобуль обр. 7143 (см. рис. 3), типичные микроструктуры ранее изученных глауконитовых зерен из образцов усть-ильинской свиты приведены в работе [Ивановская и др., 2012].



Рис. 3. Макро- и микроскопические особенности глауконитовых зерен обр. 7143. а–г – зерна глауконита разной степени сохранности в слабосцементированных участках кварцевого алевролита. Фотографии шлифов без анализатора; д, е – внешний вид (д) и микроструктура (е) глобули глауконита, СЭМ.

<u>Происхождение зерен глауконита.</u> Как отмечалось выше, терригенно-карбонатные породы свиты в целом интерпретируются как осадки начальной стадии морской трансгрессии, накапливавшиеся в средней части шельфа при дальнейшем углублении бассейна. Изученные глауконитсодержащие терригенные отложения формировались в несколько различных гидродинамических условиях. Так, глауконитовые косо- и волнистослоистые гравелито-песчаники (обр. 400/3) накапливались на мелководье при довольно высокой гидродинамической активности водной среды, и глауконитовые зерна могли испытывать незначительный перемыв на месте. После окончательного захоронения в спокойных гидродинамических условиях, в верхнем слое осадков устанавливались субоксидно-дизоксидные геохимические обстановки раннего диагенеза, вероятно, благодаря присутствию здесь свежего реакционноспособного органического вещества и микробиальным процессам. В результате здесь сформировались крупные аутигенные глобули, соседствующие с более мелкими аллотигенными разностями. Залегающие выше по разрезу тонкогоризонтальнослоистые глауконитовые песчаники и глинистые алевролиты накапливались ниже базиса действия штормовых волн, в более удаленных и глубоководных частях шельфа (обр. 402/1. 402/2). В этих условиях в основном образовались аутигенные глобули и их скопления, присутствующие на отдельных уровнях изученных разрезов в виде прослоев и линз глауконититов (обр. 7143).

Рентгендифрактометрическое исследование глауконитовых зерен

Моделирование дифракционной картины ориентированного препарата. Наиболее объективная информация о структуре глауконитового минерала может быть получена методом моделирования дифракционных картин. Моделирование дифракционной картины ориентированного препарата глобулярного глауконита обр. 7143, насыщенного этиленгликолем, и ее сопоставление с экспериментальной дифрактограммой показали, что в структуре этого минерала присутствуют две совокупности смешанослойных кристаллов. В первой из них структура смешанослойных кристаллов образована чередованием 9.99 Å-слюдистых (93%) и 16.85 Å-смектитовых (7%) слоев (с двумя слоями молекул этиленгликоля в межслоях), тогда как во второй чередуются 9.99Å-слюдистые (93%) и 12.9 Å-вермикулитоподобные или высокозарядные смектитовые (7%) слои (с одним слоем молекул этиленгликоля). В обеих популяциях чередование разнотипных слоев осуществляется с максимально возможной степенью порядка при факторе ближнего порядка R = 3. Это означает, что смектитовые или вермикулитоподобные слои распределены в структуре кристаллов таким образом, что они никогда не встречаются рядом, и более того, отделены друг от друга как минимум двумя слюдистыми слоями. Описание вероятностных параметров, характеризующих чередование слоев в двухкомпонентных смешанослойных структурах с R = 3, дано в работах [Дриц, Сахаров, 1976; Sakharov, Lanson, 2013]. Coдержание кристаллов в первой и второй популяциях составляет 0.84 : 0.16. На рис. 4 видно вполне удовлетворительное соответствие экспериментальной дифрактограммы насыщенного этиленгликолем образца и дифракционной картины, рассчитанной для данной структурной модели. В структуре глобулярных глауконитов обр. 400/3 и 402/1 слюдистые и 16.85Å смектитовые (~6 и 7% соответственно) слои чередуются с фактором ближнего порядка R = 0 [Сахаров, Дриц, 2015].

Моделирование дифракционной картины неориентированного препарата. Методика моделирования приведена в работах [Дриц, Сахаров, 1976; Sakharov et al., 1990, 1999; Sakharov, Lanson, 2013]. Как и для глобуль глауконит-иллитового ряда (обр. 402/1, 400/3), изученных ранее [Дриц и др., 2013], моделирование порошковой дифрактограммы обр. 7143 (рис. 5) осуществляли в рамках модели физической смеси слюдистых микрокристаллов с разными параметрами b_i, меняющимися от 8.98 до 9.13 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, профиль и интенсивность рентгеновских отражений были минимальными. Параметры усредненной элементарной ячейки *a* = 5.234 Å, *b* = 9.065 Å, *c* = = 10.169 Å и $\beta = 100.77^{\circ}$ были вычислены из экспериментальных значений $c\sin\beta = 9.99$ Å, b = 6d (060), $a = b\sqrt{3}$ и d (112) и d (-112) согласно методике [Дриц и др. 1993, 2010]. Величина межслоевого смещения $c\cos\beta/a = -0.363$. Состав слюдистых ячеек определялся как средний из химического анализа образца, а координаты атомов вычислялись методом структурного моделирования [Smoliar-Zviagina, 1993]. Типы дефектов упаковки, вероятности их встречаемости и размеры ОКР (область когерентного рассеяния), одинаковые для всех слюдистых разновидностей, определялись методом проб и ошибок, т.е. расчетом дифракционных картин для разных структурных моделей с их последующим оптимальным суммированием путем сравнения с экспериментальной порошковой дифрактограммой. Наилучшее соответствие между экспериментальной и рассчитанной дифракционными картинами (см. рис. 4) было достигнуто для модели, в которой дефекты упаковки, связанные с поворотами слоев на углы, кратные $n60^{\circ}$ (n = 0, 1, 2, 3, 4, 5), встречаются с равной вероятностью, $W_i = 0.167$, ($i = n60^{\circ}$) и распределены в структуре образца с некоторой степенью сегрегации (R = 1), при которой условные вероятности встретить последовательности из двух смежных слоев $P_{ii} = 0.60$ и $P_{ii} = 0.08$ ($i \neq j$). Области когерентного рассеяния в виде диска имели размеры: в плоскости слоев со средним диаметром ~ 400 Å и по высоте со средним числом слоев равным 7. Качество соответствия кривых можно оценить по значению профильного фактора Rp == 10.0%. Моделирование порошковой дифрактограммы позволило выявить в исследуемом образце распределение относительных вкладов дифрак-



Рис. 4. Сравнение экспериментальной (светлые кружки) и рассчитанной (серая линия) дифракционных картин от насыщенного этиленгликолем обр. 7143.

ционных картин, которое фактически отражает весовое распределение слюдистых разновидностей с соответствующими параметрами b_i (рис. 6).

Особенности распределения индивидуальных слюдистых разновидностей в трех образцах глобулярного глауконита из усть-ильинской свиты на основе моделирования порошковых дифрактограмм. Образцы 402/1 и 400/3 относятся к двум разным группам. В первой группе гистограмма обр. 402/1 имеет относительно узкую искаженную колоколообразную форму. Это обусловлено тем, что суммарный вклад трех основных слюдистых разновидностей с $b_i = 9.05 - 9.07$ Å составляет 54%, тогда как весовые содержания остальных разновидностей постепенно уменьшаются по мере уменьшения и увеличения параметра b_i (см. рис. 6а). Распределение слюдистых разновидностей меняется в диапазоне значений $b_i = 8.99 - 9.12$ Å, при среднем значении параметра b = 9.068 Å (см. рис. 6а). Особенностью гистограммы образца 400/3 из второй группы является то, что вклад трех слюдистых разновидностей с $b_i = 9.05 - 9.07$ Å составляет всего 43%, а распределение слюдистых разновидностей выглядит значительно более равномерным в том же диапазоне значений $b_i = 8.97 - 1000$ 9.12 Å, при среднем значении b = 9.055 Å (см. рис. 6б) [Дриц и др., 2013].

Гистограмма обр. 7143 имеет узкую симметричную форму распределения индивидуальных слюдистых разновидностей, сходную с обр. 402/1 и отличающуюся от формы распределения в обр. 400/3 (см. рис. 6а, в). Действительно, в обр. 7143 вклад трех основных слюдистых разновидностей с b_i , равными 9.05–9.07 Å или 9.06–9.08 Å составляет 63%, однако диапазон значений $b_i = 9.02-9.12$ Å значительно уже по ширине по сравнению

с таковым для обр. 402/1 при среднем b = 9.065 Å (см. рис. 6а, в).

Рассмотрим взаимосвязь полученных выше характеристик с литологическим типом вмещающих пород. По-видимому, формирование слюдистых разновидностей в глауконите обр. 402/1, отобранного из сильноглинистых алевролитов, происходило в ограниченном пространстве при очень сходных физико-химических условиях. Поэтому из-за слабой проницаемости пород основная масса слюдистых микрокристаллов в глауконите обр. 402/1 (54%) имеет близкие значения параметра b_i и относительно узкую форму гистограммы (см. рис. 6а). Вследствие более высокой проницаемости гравелито-песчаников, кристаллизация слюдистых разновидностей в глачконите обр. 400/3 могла происходить в относительно широком диапазоне физико-химических условий. В таких условиях при более высокой гетерогенности исходного строительного материала могли формироваться слюдистые микрокристаллы с широким разнообразием химического состава, а следовательно, и разными параметрами b_i. Поэтому гистограмма обр. 400/3 имеет относительно широкий профиль распределения с низкими концентрациями слюдистых разновидностей [Дриц и др., 2013].

Гистограмма обр. 7143 (см. рис. 6в) может свидетельствовать о том, что при образовании глобуль, слагающих глауконититы, кристаллизация слюдистых разновидностей происходила в узком диапазоне физико-химических условий. По-видимому, эти условия были еще более однородными, чем для глобуль обр. 402/1, что подтверждается высокой концентрацией зерен в линзовидном прослое глауконитита по сравнению с их концентрацией в сильноглинистом алевролите. Возмож-



Рис. 5. Сравнение экспериментальных (светлые кружки) и рассчитанных (серая линия) дифракционных картин от порошковых препаратов обр. 402/1 (а), 400/3 (б) и 7143 (в).

но, что именно по этой причине чередование слюдистых и смектитовых или вермикулитовых слоев в смешанослойных кристаллах характеризуется высокой степенью порядка с фактором R = 3.

Кристаллохимические особенности ГСС

Общие кристаллохимические формулы для глобулярного глауконита обр. 402/1 и 400/3 были рассчитаны по данным полного силикатного анализа, а обр. 7143 — по усредненным результатам полуколичественного микрозондового анализа, с учетом общего содержания воды (табл. 1, 2). При расчете из анализов вычтены примеси: 0.23% кальцита (обр. 402/1), 0.35% доломита (обр. 400/3). Поскольку в препаратах обр. 402/1 и 400/3 было определено 3% слоев ди-триоктаэдрического

хлорита, при расчете кристаллохимических формул было вычтено соответствующее содержание хлоритовой составляющей [Дриц и др., 2013]. Для всех образцов расчеты проводились с учетом соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} , полученного методом мессбауэровской спектроскопии. Катионные составы образцов приводятся в расчете на анионный каркас $O_{10}(OH)_2$ (см. табл. 2).

Кристаллохимические особенности глауконита обр. 7143 при сравнении с полученными ранее данными для обр. 402/1 указывают на их сходство, но есть и некоторые различия. По степени алюминиевости оба относятся к глаукониту ($K_{AI} =$ = 0.45 и 0.40 соответственно), но обр. 7143 характеризуется относительно более высоким содержанием катионов ^{IV}Si, ^{VI}Al и ^{VI}Fe²⁺ и меньшим ко-



Рис. 6. Гистограммы относительного содержания индивидуальных слюдистых разновидностей с разным катионным составом в зависимости от параметра *b* в изученных образцах.

личеством катионов ^{VI}Mg в 2 : 1 слоях. Необходимо также отметить, что оба образца характеризуются близкими гистограммами распределения содержаний индивидуальных слюдистых разновидностей с разным катионным составом в зависимости от параметра b_i (см. рис. 6). Однако, как видно из рисунка, в глобулярном глауконите обр. 7143 наблюдается более высокое содержание слюдистых разновидностей с параметром b = 9.04 Å, а также с b = 9.03, 9.02 Å. Подобные значения параметров b свидетельствуют о более высоком содержании октаэдрических катионов Al в гетерогенных по составу слюдистых минералах, слагающих глобули этого образца. Глобулярный глауконит обр. 400/3 по степени алюминиевости соответствует Аl-глаукониту ($K_{Al} = 0.60$). Гистограмма распределения относительных содержаний индивидуальных слюдистых разновидностей в глауконите обр. 400/3 свидетельствует о его более высокой кристаллохимической гетерогенности, по сравнению с глауконитами обр. 402/1 и 7143, что, в частности, выражается в присутствии алюминиевого компонента с параметрами b = 9.01-8.97 Å.

Небольшие (в пределах 2–3%) вариации содержания катионов Al, Fe, Mg, Si и K наблюдаются внутри зерен ГСС в обр. 402/1 [Зайцева и др., 2016] и обр. 7143; они отражают некоторую гетерогенность состава минерала, которая не фиксируется при микроскопических наблюдениях; зональность зерен не была установлена. Фактор-

ЗАЙЦЕВА и др.

Номер анализа	Номер образца	Размер зерна, мм	Плотность зерна, г/см ³	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H_2O^+	H_2O^-	Сумма
1	400/3	0.4-0.315	2.75 - 2.8	50.33	15.24	11.17	3.74	3.60	0.23	0.11	7.99	5.58	1.80	99.79
2	402/1	0.4-0.315	2.75-2.8	52.34	8.50	14.52	5.02	4.74	0.14	0.45	7.75	4.78	1.72	99.96
3	7143	0.63-0.315	2.75-2.85	53.13	8.50	13.57	5.75	2.61	-	—	8.29	7.	42	99.27

Таблица 1. Химический состав изученных глауконитовых глобуль (вес. %)

Примечание. Прочерк (см. здесь и далее в таблицах) – нет данных.

Таблица 2. Кристаллохимические формулы глобулярных слоистых силикатов (ф. е.)

Номер образца	Размер зерна, мм	Плотность зерна, г/см ³	Si	Al(IV)	Al(VI)	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Σ	K	Na	Ca	K _{Al}
400/3	0.4-0.315	2.75-2.8	3.63	0.37	0.91	0.60	0.20	0.34	2.04	0.76	0.016	0.01	0.60
402/1	0.4-0.315	2.75 - 2.8	3.80	0.20	0.52	0.78	0.28	0.47	2.06	0.74	0.04	0.01	0.40
7143	0.63-0.315	2.75-2.85	3.88	0.12	0.61	0.75	0.35	0.28	1.99	0.77	—	-	0.45

Примечание. Формулы двух образцов взяты из работы [Дриц и др., 2013]. При расчете формул из анализов вычтены примеси: 0.23% кальцита (обр. 402/1), 0.35% доломита (обр. 400/3). Катионный состав обр. 402/1, 400/3 рассчитан с учетом 3% хлоритовых слоев на анионный каркас $O_{10}(OH)_{2.18}$. Расчеты проводились с уточненным отношением Fe^{2+}/Fe^{3+} по данным мессбауэровской спектроскопии. Σ – сумма октаэдрических катионов в 2 : 1 слоях. $K_{Al} = ({}^{VI}Al/({}^{VI}Fe^{3+} + {}^{VI}Al))$.

ный анализ в модели главных компонент показал устойчивые ковариантные группы Fe–K и Si–Mg, довольно типичные для глауконитов, сформировавшихся на стадии диагенеза.

Мессбауэровская спектроскопия ГСС

Линии гамма-резонансного поглощения мессбауэровских спектров были разложены на несколько дублетов квадрупольного расщепления от двух ионов железа (Fe³⁺ и Fe²⁺). Каждый дублет является суперпозицией нескольких линий гамма-резонансного поглошения от Fe^{3+} и Fe^{2+} , которые находятся в различных типах окружений октаэдрическими катионами $(3Al^{3+}, Mg^{2+}Al^{3+}Fe^{2+},$ 2Fe³⁺Al³⁺ и далее: всего 20 типов катионных окружений как для Fe³⁺, так и для Fe²⁺), с близкими величинами химического сдвига и квадрупольного расшепления. Для дублетов от ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ характерны следующие параметры соответственно: химические сдвиги около 0.40 и 1.03-1.16 мм/с, квадрупольные расщепления в интервале 0.30-0.70 и 1.70-2.90 мм/с (рис. 7, табл. 3). Разложение мессбауэровского спектра на дублеты квадрупольного расщепления от ионов железа позволило вычислить соотношение Fe²⁺/Fe³⁺ в глобулярном глауконите обр. 7143, которое составило 0.47.

ИК-спектроскопия ГСС

Профиль и положения полос поглощения в средней области ИК-спектров изученных образцов (рис. 8) типичны для глауконитов и Al-глауконитов и отражают гетерогенность их катионного состава. Наиболее информативными с диагностической точки зрения являются области деформационных и валентных колебаний Si-O (600-400 и ~1200-850 см⁻¹) и область валентных колебаний ОН-групп (3700-3500 см⁻¹) [Zviagina et al., 2017, 2020]. В области деформационных колебаний Si-O (600-400 см⁻¹), наряду с полосой Si-O (437-438 см⁻¹), отмечаются характерные полосы Si-O-Si при 453-455 см⁻¹ (в спектре Al-глауконита обр. 400/3 – в виде плеча) и 467 см⁻¹. типичные соответственно для Fe- и Al-содержащих К-диоктаэдрических слюдистых минералов, а также полоса Si-O-Fe (483-487 см⁻¹). В спектрах глауконитов обр. 7143 и 400/3 проявляется плечо при 515-517 см⁻¹, соответствующее деформационному колебанию Si-O-Al^{VI}, что согласуется с более высоким содержанием октаэдрических катионов Al по сравнению с обр. 402/1. В области валентных колебаний Si-O наблюдаются характерные интенсивные полосы при 990-995 и 1079-1082 см⁻¹. Область валентных колебаний ОН-групп является результатом наложения индивидуальных полос поглощения, которые соответствуют ОН-группам, связанным с различны-ΜИ типами пар октаэдрических катионов [Slonimskaya et al., 1986; Besson, Drits, 1997a, 6;



Рис. 7. Результаты разложения мессбауэровского спектра глауконита обр. 7143 усть-ильинской свиты.

Zviagina et al., 2020]. В рассматриваемых спектрах она представляет собой две широкие полосы поглощения, максимумы которых при ~3530 и ~3605 см⁻¹ относятся соответственно к колебаниям Fe³⁺OHFe³⁺ и AlOHMg. Во всех трех спектрах первая из этих полос, включающая колебания OH-групп, связанные с катионами Fe и Mg, значительно интенсивнее второй, относящейся к колебаниям, связанным с катионами Al и Mg. Эта особенность типична для глауконитов, но не характерна для Al-глауконитов с $K_{Al} \sim 0.6$ [Zviagina et al., 2017, 2020]. Можно предположить, что наблюдаемое распределение интенсивностей в спектре Al-глауконита обр. 400/3 связано с высокой степенью гетерогенности этого образца.

Разложение ИК-спектров обр. 7143 и 402/1 в области валентных колебаний ОН-групп и соотнесение индивидуальных полос поглощения проведено в соответствии с методологией, изложенной в работах [Besson, Drits, 1997а, б; Zviagina et al., 2015, 2017, 2020] и приведено на рис. 9 (обр. 7143) и в табл. 4. Критерием корректности разложения являлось максимально близкое соответствие катионного состава образца, рассчитанного из ИК-данных, его кристаллохимической формуле (табл. 5).

В области валентных колебаний ОН-групп ИК-спектра обр. 7143 выделяются две широкие интенсивные полосы поглощения с максимумами при 3531 и 3604 см⁻¹, которые являются результатом наложения индивидуальных полос поглощения катион-ОН-катион, а также менее интенсивная полоса при 3583 см⁻¹ (см. рис. 9, табл. 4). Наиболее интенсивная полоса (3531 см⁻¹) представляет собой суперпозицию полос поглощения $Fe^{2+}OHFe^{2+}$, $Fe^{2+}OHFe^{3+}$, $Fe^{3+}OHFe^{3+}$,

Дублеты квадрупольного расщепления	Г, мм/с	δ, мм/с	$\Delta^{\rm fit}$, мм/с	S ^{fit} , %	Fe ²⁺ /Fe ³⁺
1) Fe ³⁺	0.36	0.37	0.28	27.1	
2) Fe ³⁺	0.31	0.38	0.48	21.3	
3) Fe ³⁺	0.84	0.57	0.87	19.5	0.47
4) Fe ²⁺	0.65	1.06	1.79	21.0	
5) Fe ²⁺	0.36	1.12	2.71	11.1	

Таблица 3. Параметры мессбауэровского спектра ГСС обр. 7143

Примечание. S^{fit} – интегральная интенсивность дублетов разложения; Γ – полуширина линии поглощения; Δ^{fit} – квадрупольное расщепление; δ – химический сдвиг относительно α -Fe; $\chi^2 = 1.18$.



Рис. 8. ИК-спектры ГСС обр. 7143, 402/1 и 400/3 в средней области (4000–400 см⁻¹).



Рис. 9. Результаты разложения ИК-спектра глауконита обр. 7143 в области валентных колебаний ОН-групп.

Fe³⁺OHMg, AlOHFe²⁺ и AlOHFe³⁺. Менее интенсивная полоса при ~3605 см⁻¹ является результатом суперпозицию полос поглощения AlOHMg и AlOHAl. Слабая, но визуально различимая полоса поглощения при 3583 см⁻¹ соответствует колебанию MgOHMg (см. рис. 9). Число и положения индивидуальных полос поглощения в спектре обр. 402/1 близки к наблюдаемым в спектре обр.

Таблица 4. Положения (v(OH), см⁻¹) и относительные интегральные интенсивности (A, %) индивидуальных полос поглощения в области валентных колебаний OH-групп в ИК-спектрах глауконита обр. 7143 и 402/1; сравнение относительных интегральных интенсивностей (A, %) в обр. 7143 с относительными количествами пар катион-OH-катион, рассчитанных на основе химического состава минерала и данных мессбауэровской спектроскопии (%)

Полоса поглошения	v(OH)*	Обр.	402/1	Обр. 7143			
полоса поглощения	v(OII)	v(OH)	Α	v(OH)	A	модель 2	
Fe ²⁺ OHFe ²⁺	3505	3501	4.7	3504	2.3	1.8	
Fe ²⁺ OHFe ³⁺	3521	3519	15.6	3520	16.5	15.9	
Fe ³⁺ OHFe ³⁺	3535	3535	24.5	3534	22.0	21.0	
Mg ²⁺ OHFe ²⁺	3543	—	—	—	_	1.7	
Mg ²⁺ OHFe ³⁺	3559	3557	11.5	3553	9.0	8.3	
Al ³⁺ OHFe ²⁺	3559	3557	7.2	3553	10.4	11.9	
Al ³⁺ OHFe ³⁺	3573	3575	3.8	3569	5.1	7.2	
$Mg^{2+}OHMg^{2+}$	3583	3583	9	3583	3.8	4.4	
Al ³⁺ OHMg ²⁺	3604	3603	11.4	3601	13.7	11.4	
Al ³⁺ OHAl ³⁺	3621	3621	5.7	3618	8.3		
Al ³⁺ OHAl ³⁺	3641	3638	5.6	3640	6.4	16.4	
Al ³⁺ OHAl ³⁺	3658	3661	0.9	3668	2.5		
Local residual RMS error	—	3.0 ×	10 ⁻⁵	5.8 ×	10 ⁻⁵	_	

Примечание. * Значения волновых чисел для индивидуальных полос поглощения катион-OH-катион [Besson, Drits, 1997].

2020

7143 (см. табл. 4). Различия в распределении интенсивностей, касаются главным образом, полос поглощения MgOHMg и AlOHAl и отражают более высокое содержание катионов Mg и более низкое содержание катионов Al в обр. 402/1. Содержание октаэдрических катионов в 2 : 1 слоях глауконитовых минералов обр. 7143 и 402/1, полученное из данных ИК-спектроскопии, хорошо согласуется с кристаллохимическими формулами, рассчитанными по данным химического анализа (см. табл. 2, 5).

Моделирование двумерного распределения октаэдрических катионов в структуре глауконита

При расчете теоретических картин распределения октаэдрических катионов в структуре глауконита обр. 7143 рассматривались две модели (рис. 10). Модель 1 — неупорядоченное распределение октаэдрических катионов, свойственное доглауконитовой стадии существования глинистой матрицы. Модель 2 — "доменно-упорядоченное" распределение октаэдрических катионов, отражающее стадию формирования "зрелого" ГСС на завершающем этапе глауконитизации. Выбор той или иной модели определялся значением параметра *R*, отражающего степень отличия экспериментальных мессбауэровских спектров от модельных [Зайцева и др., 2016, 2018]. Наиболее предпочтительной является та модель, для ко-

торой получаемое в результате моделирования значение *R* оказывается ближе всего к единице.

Для глауконита обр. 7143 значение R для Модели 2 оказалось минимальным и составило 5.6. Следует отметить, что величина R (Модель 2) обр. 7143 (R = 5.6) почти в два раза превышает эти значения для обр. 402/1 [Зайцева и др., 2016]. Это может отражать некоторый начальный процесс переупорядочения структуры слюдистых минералов в глобулях обр. 7143 на постдиагенетическом этапе их преобразования.

Предложенный алгоритм применим для расчета чисел пар октаэдрических катионов по оси *b*

Таблица 5. Сравнение содержания октаэдрических катионов (ф. е.) в 2 : 1 слоях ГСС обр. 7143 и 402/1, рассчитанного разными методами

Номер	Вид	Содержание октаэдрических катионов							
ооразца	анализа	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg				
7142	1	0.61	0.75	0.35	0.28				
/143	2	0.64	0.75	0.32	0.30				
402/1	1	0.52	0.78	0.28	0.47				
402/1	2	0.47	0.80	0.32	0.41				

Примечание. 1 – данные кристаллохимической формулы, 2 – данные ИК-спектроскопии.



Рис. 10. Сопоставление модельного (сплошная линия) и экспериментального (точки) мессбауэровских спектров глауконита обр. 7143 (а, б) и фрагменты октаэдрической сетки (в, г) в структуре ГСС, полученные в результате моделирования неупорядоченного (а, в) и доменно-упорядоченного (б, г) распределений катионов. Значение величины *R* является мерой совпадения теоретического и экспериментального спектров.

ляется мерой совпадения теоретического и экспериментального спектров. 1 – домены, образующиеся в результате сегрегации преимущественно Fe³⁺; 2 – домены, образующиеся в результате сегрегации преимущественно Al³⁺; 3 – домены, в которых нет преобладания какого-либо катиона.

(Fe³⁺-Fe³⁺, Fe³⁺-Fe²⁺, Al-Al, Al-Fe³⁺, Al-Mg и т.д.), которые можно соотнести и количественно сравнить с интенсивностями полос поглощения катион-OH-катион в инфракрасном спектре в области валентных колебаний OH-групп. Совпадение теоретических и экспериментальных значений чисел пар катионов является главным определяющим условием для выбора конкретной модели. Такой выбор оптимального варианта структуры ГСС позволяет связать полученное значение изотопного возраста с конкретным геологическим (геохимическим) событием, вызвавшим структурное преобразование минерала.

Результаты сопоставления расчетных мессбауэровских параметров, полученных для случая "доменно-упорядоченного" распределения катионов (Модель 2), с данными, полученными в результате обработки мессбауэровских и ИК-спектров изученного обр. 7143, приведены в табл. 4 и на рис. 10 и показывают хорошее согласие результатов. Упорядочение катионов, возникающее в результате стремления окружить себя максимальным количеством однородных, двух- или трехвалентных катионов, приводит к кластеризации октаэдрического слоя, или "доменно-упорядоченному" распределению катионов. Этот процесс характерен для стадии диагенеза, когда в процессе глауконитизации неупорядоченной доглауконитовой матрицы, происходит увеличение содер-

Номер образца	Размер зерен, мм	Плотность, г/см ³	Препарат	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
			W	407	7.62	226.6	5.4772
7143	0.315-0.63	0.75-0.85	R	403	4.91	472.7	10.806
			L	2.04	2.86	0.9056	0.7245

Таблица 6. Rb–Sr аналитические данные для глауконита обр. 7143 усть-ильинской свиты

Примечание. W – глауконит, не подвергавшийся лабораторному выщелачиванию; R – остаток от выщелачивания в 1 N растворе HCl, L – кислотная вытяжка в 1 N растворе HCl.

жания К, изгнание радиогенных элементов и установка "радиоктивных часов" на ноль.

Rb—Sr изотопная систематика глауконита

Изучение Rb–Sr изотопной систематики ГСС проводилось с применением методики выщелачивания 1 N раствором HCl, что позволяет получить для каждого образца триплет: кислотная вытяжка – остаток от выщелачивания – необработанная фракция (табл. 6). Такая процедура позволила удалить легкоподвижные элементы, адсорбированные на поверхности зерен и/или входящие в состав аутигенных несиликатных минералов, которые в виде микропримесей могут быть заключены в глауконитовых зернах. Содержания Rb (407 мкг/г) и Sr (7.62 мкг/г) в исходной минеральной фракции (см. табл. 6) попадают в область значений, характерных для группы слю-



Рис. 11. Rb–Sr диаграмма ГСС усть-ильинской свиты (обр. 7143).

W – образец, не подвергавшийся лабораторному выщелачиванию; R – остаток от выщелачивания в 1 N растворе HCl; L – кислотная вытяжка в 1 N растворе HCl. дистых минералов, и сопоставимы с данными, полученными ранее для усть-ильинских ГСС из котуйканского разреза [Горохов и др., 1991; Зайцева и др., 2016]. Выщелачивание зерен глауконита 1N раствором HCl приводит к удалению из минерала 0.5% Rb, а доля вышелоченного Sr составляет 38%. Rb-Sr изохронный возраст, вычисленный по триплету, равен 1474 ± 21 млн лет (величина среднего квадрата взвешенных отклонений СКВО = 0.16) при первичном отношении 87 Sr/ 86 Sr = 0.7051 ± 0.0008 (рис. 11). С учетом полученных выше данных этот возраст, по-видимому, отвечает раннедиагенетической стадии формирования осадков усть-ильинской свиты. Он согласуется с опубликованными ранее Rb-Sr данными -1485 ± 13 млн лет [Зайцева и др., 2016] и соответствует нижнему рифею.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительные минералогические, структурно-кристаллохимические и изотопно-геохронологические исследования глобуль глауконит-иллитового ряда из пород двух разрезов усть-ильинской свиты на pp. Маган и Котуйкан (нижний рифей, западный склон Анабарского поднятия) показали следующее.

Глобули в изученных образцах из обоих разрезов характеризуются близкими цветовыми, морфологическими, гранулометрическими и плотностными особенностями. Высокое содержание K_2O (>8%) в глобулях указывает на высокую степень глауконитизации – "зрелости" минералов, а отсутствие зональности в изученных зернах, присутствие устойчивых ковариантных групп химических элементов: Fe-K и Si-Mg; "доменно-упорядоченная" структура октаэдрического слоя свидетельствуют в пользу аутигенного происхождения ГСС на стадии диагенеза осадков.

Структурно-кристаллохимические особенности ГСС исследованных образцов различаются. В обр. 7143 присутствуют две совокупности смешанослойных кристаллов: слюда—смектит и слюда—вермикулит, в структуре которых чередование разнотипных слоев осуществляется с максимально возможной степенью порядка при факторе R == 3. Напротив, в образцах 400/3 и 402/1 структура смешанослойного минерала образована неупорядоченным чередованием слюдистых и смектитовых слоев с фактором R = 0. Содержание разбухающих слоев во всех трех образцах близкое и колеблется от 6 до 7%. Слюдистые минералы в образцах 7143 и 402/1 представлены глауконитами с разной степенью алюминиевости ($K_{Al} = 0.45$, 0.40 соответственно), а в обр. 400/3 – Al-глауконитом ($K_{Al} = 0.60$).

Кристаллизация слюдистых разновидностей в глобулях Al-глауконита обр. 400/3 из гравелитопесчаников могла происходить в относительно широком диапазоне физико-химических условий. Гистограмма распределения слюдистых разновидностей ГСС в обр. 400/3 имеет относительно широкий профиль распределения с низкими концентрациями слюдистых разновидностей [Дриц и др., 2013]. При образовании глобуль обр. 7143, слагающих глауконититы, кристаллизация слюдистых разновидностей проходила в узком диапазоне физико-химических условий, и гистограмма их распределения имеет узкую симметричную форму, сходную с формой гистограммы обр. 402/1, отобранного из глинистого алевролита. Эта порода характеризуется более низкой проницаемостью по сравнению с гравелито-песчаниками обр. 400/3.

Изучение усть-ильинских ГСС комплексом современных методов исследования, включая моделирование распределения катионов в структуре минералов и сопоставление полученных результатов с данными мессбауэровской и ИКспектроскопии, показало, что "доменно-упорядоченный" характер распределения катионов в октаэдрических сетках для ГСС в целом свидетельствует о том, что глауконитизация осадков происходила в раннем диагенезе. Но следует отметить, что начальный процесс переупорядочения структуры слюдистых минералов, характерный для постдиагенетической стадии их преобразования, в глобулях обр. 7143 уже можно наблюдать. Такой процесс не приводит к значительным потерям радиогенных элементов, а возраст в пределах ошибки определения является стратиграфически значимым.

Полученный Rb–Sr изохронный возраст ГСС усть-ильинской свиты (1474 \pm 21 млн лет) в пределах ошибки определения согласуется с полученными ранее Rb–Sr и K–Ar (1485 \pm 13 и 1459 \pm \pm 20 млн лет соответственно) возрастами ГСС из пород этой свиты в котуйканском разрезе [Зайцева и др., 2016]. Этот возраст отражает время раннего диагенеза, то есть, приближен ко времени формирования осадков усть-ильинской свиты.

Таким образом, изученные образцы ГСС усть-ильинской свиты из двух разных разрезов характеризуются несколько различными структурно-кристаллохимическими особенностями, обусловленными условиями среды минералообразования, а также согласующимися Rb–Sr датировками, пригодными для оценки возраста изученной свиты.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят П.Ю. Петрова за любезно предоставленный образец глауконитита, Н.В. Горькову и В.В. Михеева — за помощь в исследовании микроструктур глауконитовых зерен обр. 7143 и проведение полуколичественного анализа их катионного состава, а также М.В. Рудченко — за выполнение химического анализа по определению общего содержания воды в зернах этого образца.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках тем Государственных заданий ГИН РАН и ИГГД РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Вейс А.Ф., Воробьева Н.Г. Микрофоссилии рифея и венда Анабарского массива // Изв. АН СССР. 1992. Сер. геол. № 1. С. 114–130.

Вейс А.Ф., Петров П.Ю. Главные особенности фациально-экологического распределения микрофоссилий в рифейских бассейнах Сибири // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1994. Т. 2. № 5. С. 97–129.

Вейс А.Ф., Петров П.Ю., Воробьева Н.Г. Геохронологический и биостратиграфический подходы к реконструкции истории докембрийской биоты: новые находки микрофоссилий в рифее западного склона Анабарского поднятия // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 4. С. 511–517.

Голубкова Е.Ю., Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б. и др. Микрофоссилии и Rb–Sr возраст глауконитов в опорном разрезе верхнего протерозоя северо-востока Русской плиты (скв. Кельтменская-1) // Докл. РАН. 2015. Т. 462. № 4. С. 444–448.

Горохов И.М., Семихатов М.С., Друбецкой Е.Р. и др. Rb–Sr и К–Ar возраст осадочных геохронометров нижнего рифея Анабарского массива // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 7. С. 17–32.

Горохов И.М., Яковлев О.В., Семихатов М.А., Ивановская Т.А. Rb–Sr и K–Ar возраст мессбауэровские спектры глобулярных слоистых силикатов глауконитового ряда: дебенгдинская свита среднего рифея Оленекского поднятия, Северная Сибирь // Литология и полез. ископаемые. 1995. № 6. С. 615–631.

Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.

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.

Дриц В.А., Сахаров Б.А., Ивановская Т.А., Покровская Е.В. Микроуровень кристаллохимической гетерогенности докембрийских глобулярных диоктаэдрических слюдистых минералов // Литология и полез. ископаемые. 2013. № 6. С. 552–580.

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.

Зайцева Т.С., Горохов И.М., Ивановская Т.А. и др. Мессбауэровские характеристики и Rb–Sr и K–Ar возраст верхнерифейских глауконитов укской свиты Южного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 16. № 3. С. 3–25.

Зайцева Т.С., Семихатов М.А., Горохов И.М. и др. Изотопная геохронология и биостратиграфия рифейских отложений Анабарского массива, Северная Сибирь // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2016. Т. 24. № 6. С. 3–29.

Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А. и др. Rb–Sr и К–Ar возраст глобулярных слоистых силикатов и биостратиграфия рифейских отложений Оленекского поднятия, Северная Сибирь // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2017. Т. 25. № 6. С. 3–29.

Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А. и др. "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. Первая находка глобулярного глауконита в нижнем рифее (Анабарское поднятие) // Литология и полез. ископаемые. 1990. № 3. С. 110–121.

Ивановская Т.А., Зайцева Т.С., Звягина Б.Б., Сахаров Б.А. Структурно-кристаллохимические особенности глобулярных слоистых силикатов глауконит-иллитового состава (поздний протерозой, Северная Сибирь) // Литология и полез. ископаемые. 2012. № 6. С. 562–584.

Ивановская Т.А., Звягина Б.Б., Сахаров Б.А. и др. Глобулярные слоистые силикаты глауконит-иллитового состава в отложениях верхнего протерозоя и нижнего кембрия // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 6. С. 510–537.

Ивановская Т.А., Звягина Б.Б., Зайцева Т.С. Вторичные изменения глобулярных и пластинчатых слоистых силикатов глауконит-иллитового ряда в докембрийских и венд-кембрийских отложениях // Литология и полез. ископаемые. 2017. № 5. С. 420–444.

Коссовская А.Г., Дриц В.А. Вопросы кристаллохимической и генетической классификации слюдистых минералов осадочных пород // Эпигенез и его минеральные индикаторы // Тр. ГИН АН СССР. Вып. 221 / Отв. ред. А.Г. Коссовская. М.: Наука, 1971. С. 71–95.

Николаева И.В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск: Наука, 1977. 321 с.

Сахаров Б.А., Дриц В.А. Методика определения содержания смектитовых слоев в дисперсных диоктаэдрических К-содержащих слюдистых минералах // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 1. С. 55–86.

Сергеев В.Н. Окремненные микрофоссилии докембрия: природа, классификация и биостратиграфическое значение. М.: ГЕОС, 2006. 280 с. *Besson G., Drits V.A.* Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-dispersed mica minerals and their infrared spectra in the OH stretching region. Part I. Identification of the stretching bands // Clay. Clay Miner. 1997a. V. 45. P. 158–169.

Besson G., Drits V.A. Refined relationship between chemical composition of dioctahedral fine-dispersed mica minerals and their infrared spectra in the OH stretching region. Part II. The main factors affecting OH vibration and quantitative analysis // Clay. Clay Miner. 1997b. V. 45. P. 170–183.

Dainyak L.G., Drits V.A. Interpretation of the Mössbauer spectra of nontronite, celadonite, and glauconite // Clay. Clay Miner. 1987. V. 35. P. 363–372.

Dainyak L.G., Drits V.A., Lindgreen H. Computer simulation of octahedral cation distribution and interpretation of the Mössbauer Fe^{2+} components in dioctahedral trans-vacant micas // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 451–468.

Dainyak L.G., Rusakov V.S., Sukhorukov I.A. et al. An improved model for the interpretation of Mössbauer spectra of dioctahedral 2:1 *trans*-vacant Fe-rich micas: refinement of parameters // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. P. 995–1008.

Dainyak L.G., Rusakov V.S., Sukhorukov I.A., Drits V.A. Octahedral cation distribution in glauconites from Southern Urals by combination of crystal-chemical model and quasicontinuous model-independent quadrupole splitting distributions (QSD) fitted to their Mössbauer spectra // Eur. J. Mineral. 2013. V. 25. P. 405–414.

Ericsson T., Wäppling R. Texture effects in 3/2-1/2 Mössbauer spectra // J. Phys. Colloq. 1976. V. 37. No C6. P. 719–723.

Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C. et al. Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale Pour L'etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 // Clay. Clay Miner. 2006. V. 54. P. 761–772.

McIntyre G.A., Brooks C., Compston W., Turek A. The statistical assessment of Rb−Sr isochrons // J. Geophys. Res. 1966. V. 71. № 22. P. 5459–5468.

Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y. et al. Nomenclature of the micas // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 41–48.

Sakharov B.A., Besson G., Drits V.A. et al. X-ray study of the nature of stacking faults in the structure of glauconites // Clay Miner. 1990. V. 25. P. 419–435.

Sakharov B.A., Lanson B. X-ray identification of mixedlayer structures // Handbook of Clay Science. 2rd Edition. Part B. Techniques and Applications. Chapter 2.3. Modeling of diffraction effects / Eds F. Bergaya, G. Lagaly. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, N.Y., Oxford: Elsevier, 2013. P. 51–135.

Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A. Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile fitting // Clay. Clay Miner. 1999. V. 47. P. 555–566.

Sergeev V.N., Vorob'eva N.G., Petrov P.Yu. The biostratigraphic conundrum of Siberia: Do true Tonian–Cryogenian microfossils occur in Mesoproterozoic rocks? // Precambrian Res. 2017. V. 299. P. 282–302.

Slonimskaya M.V., Besson G., Dainyak L.G., Tchoubar C., Drits V.A. Interpretation of the IR spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-stretching frequencies // Clay Miner. 1986. V. 21. P. 377–388.

Smoliar-Zviagina B.B. Relationships between structural parameters and chemical composition of micas // Clay Miner. 1993. V. 25. P. 603–624.

Zviagina B.B., Drits V.A., Środoń J. et al. The illite–aluminoceladonite series: Distinguishing features and identification criteria from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data // Clay. Clay Miner. 2015. V. 63. P. 378–394.

Zviagina B.B., Drits V.A., Sakharov B.A. et al. Crystralchemical regularities and identification criteria in Fe-bearing, K-dioctahedral 1 M micas from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data // Clay. Clay Miner. 2017. V. 65. P. 234–251.

Zviagina B.B., Drits V.A., Dorzhieva O.V. Distinguishing features and identification criteria for K-dioctahedral 1*M* micas (illite-aluminoceladonite and illite-glauconite-celadonite series) from middle-infrared spectroscopy data // Minerals. 2020. V. 10. P. 153.

Structural and Crystal-Chemical Features And Rb-Sr Age of Globular Glauconite of the Ust'-II'ya Formation (Lower Riphean, Anabar Uplift)

T. S. Zaitseva^{1, *}, T. A. Ivanovskaya², B. A. Sakharov², B. B. Zviagina², O. V. Dorzhieva³

¹Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, nab. Makarova, 2, St. Petersburg, 199034 Russia

²Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, Moscow, 119017 Russia

³Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry,

Russian Academy of Sciences, Staromonetny lane, 35, Moscow, 119017 Russia

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

For the first time, mineralogical, structural, crystal-chemical and isotope-geochronological data were obtained for a glauconite sample collected from a lenticular intercalation of glauconitite (content of glauconite grains $\geq 80\%$) in the section of the Ust'-II'va Lower Riphean Formation on the river Magan (western slope of the Anabar Massif, Northern Siberia). The structure of the studied globular phyllosilicate (GPS) consists of two populations of mixed-layer crystals, in which mica layers (93%) alternate with either smectite-like (7%) or vermiculite-like layers (7%) with the short-range order factor R = 3. The ratio $K_{AI} = ({^{VI}AI}/({^{VI}Fe^{3+}} + {^{VI}AI}/({^{VI}Fe^{3+}} + {^{VI}AI}/({$ + ^{VI}Al) equal to 0.45 allows identifying the GPS as glauconite with the unit-cell parameter b = 9.065Å and K₂O content of 8.29%. Comparison of new data with previously obtained mineralogical and crystal-chemical characteristics of Ust'-II'ya glauconites from the section on the Kotuikan River (2.5 km above the mouth of the Il'va River), located 65 km south of the section on the Magan River, showed both similarities and differences. Analysis of the crystal-chemical heterogeneity of Kotuykan glauconite samples from rocks of different lithological types revealed peculiarities in the distribution of individual mica varieties composing the glauconite globules. Isotopic dating of glauconite from the section on the river Magan was performed in combination with simulation of the distribution of octahedral cations and comparison of the results obtained with Mössbauer and IR-spectroscopy data. Such an approach combined with the mineralogical and structural analysis contributes to correct interpretation of stratigraphic significance of isotopic data. The results obtained provide grounds for the conclusion that isotopic dates of glauconite from the Magan section (1474 \pm \pm 21 Ma), within the error, coincides with earlier Rb–Sr and K–Ar dating of this Formation (1485 \pm 13 and 1459 ± 20 Ma, respectively) according to the glauconite of the Kotuykan section [Zaitseva et al., 2016], mark the stage of early diagenesis of sediments and are suitable for estimating the age of this formations.

Keywords: glauconite, mineralogy, crystallochemistry, Rb-Sr age, Lower Riphean, Anabar.