



КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛАУКОНИТА ЯНГЫССКО-БАЙГУСКАРОВСКОЙ ЗОНЫ (БАШКОРТОСТАН)

Ю. С. Симакова, В. П. Лютоев, А. Ю. Лысюк

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

yssimakova@geo.komisc.ru

Представлены результаты изучения глауконита из отложений Янгыско-Байгускаровской зоны (Башкортостан). Выделенные зерна были исследованы комплексом физико-химических методов: рентгеновской дифрактометрией, мёссбауэровской спектроскопией ^{57}Fe , сканирующей электронной микроскопией с микропробным анализом. Особое внимание было уделено кристаллохимическим особенностям и процессам образования глауконита.

Ключевые слова: глауконит, кристаллохимические особенности, зрелость глауконита, мёссбауэровская спектроскопия, дифрактометрия.

CRYSTAL-CHEMICAL FEATURES OF GLAUCONITE OF YANGYSSKO-BAYGUSKAROVSKAYA ZONE (BASHKORTOSTAN)

Y. S. Simakova, V. P. Lyutoev, A. Yu. Lysiuk

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The results of mineralogical investigation of glauconite from the Yangyssko-Bayguskarovskaya zone (Bashkortostan) have been presented. Grains were studied by the complex of chemical and physical methods: X-ray diffraction, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy and microprobe analyses.

Special attention was given to the crystal-chemical features of mineral and processes of glauconite formation.

Glauconite was characterized by a relatively high content of K, Fe, Mg. Content of total iron and potassium displayed a direct correlation ($k=0.87$). According to Mössbauer spectroscopy data Fe^{2+} occupied not more than 3% of the total iron content in glauconite. Average crystal-chemical composition of mineral was $\text{Ca}_{0.04}\text{K}_{0.49}[\text{Fe}^{3+}_{1.05}\text{Fe}^{2+}_{0.04}\text{Al}_{0.50}\text{Mg}_{0.43}]\{(\text{Si}_{3.80}\text{Al}_{0.16}\text{Fe}_{3+0.04})_4\text{O}_{10}\}(\text{OH})_2$ and corresponded to evolved (less mature to mature) glauconite. Glauconite contained a small (<10%) amount of swelling layers.

Keywords: glauconite, crystal-chemical features, glauconite maturity, ^{57}Fe Mössbauer-spectroscopy, X-ray diffraction.

Глауконит — это диоктаэдрический слоистый силикат с высоким содержанием Fe, относящийся к группе слюд с дефицитом межслоевых катионов. В структуре природного глауконита помимо калиевых могут присутствовать до 25 % разбухающих межслоевых промежутков [12, 13]. Обобщенная кристаллохимическая формула глауконита имеет следующий вид: $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Mn})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. В палеогеографических реконструкциях глауконит является индикатором морских условий осадкообразования [10, 11, 16], а также используется для определения абсолютного геологического возраста K-Ar-методом [5, 21]. В промышленности и сельском хозяйстве глауконит применяется в качестве сорбента при водоочистке, как минеральное калийное удобрение, а также в качестве природного пигмента [3, 8].

В работе представлены результаты изучения глауконита из отложений Янгыско-Байгускаровской зоны (Башкортостан). Глауконитовые породы приурочены к меловым и палеогеновым образованиям, широко развитым на изучаемой территории. Они представлены глауконитовыми тонкозернистыми алевритовы-

ми песками и глинистыми алевритами, которые подстилаются опоками и перекрыты коричневыми суглинками значительной мощности, иногда с обломками весьма крепких кварцитопесчаников красного цвета. Участок расположен в 3 км к северу от деревни Байгускарово (рис. 1). На участке вскрыт глауконитовый тонкозернистый алевритовый песок зеленого цвета, глинистый, с постепенным переходом к опоковой толще (шурф № 10) (рис. 2). Характерной особенностью глауконитовых отложений Янгыско-Байгускаровской зоны является наличие значимого количества мономинеральных зерен глауконита во фракции 0.25–0.5 мм; в отдельных случаях встречаются единичные мономинеральные зерна глауконита и во фракции 0.5–1.0 мм. Янгыско-Байгускаровская зона фациально представляет прибрежно-мелководную зону [4]. В работах Беликовой и др. [1–3] отмечается возможность применения глауконита Янгыско-Байгускаровской зоны для очистки питьевых и сточных вод от большинства тяжелых металлов (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Cr и V), извлечения тяжелых металлов, в частности свинца, из технических вод.

Для цитирования: Симакова Ю. С., Лютоев В. П., Лысюк А. Ю. Кристаллохимическая характеристика глауконита Янгыско-Байгускаровской зоны (Башкортостан) // Вестник геонаук. 2020. № 8(308). С. 3–9. DOI: 10.19110/geov.2020.8.1.

For citation: Simakova Y. S., Lyutoev V. P., Lysiuk A. Yu. Crystal-chemical features of glauconite of Yangyssko-Bayguskarovskaya zone (Bashkortostan). Vestnik of Geosciences, 2020, 8(308), pp. 3–9. DOI: 10.19110/geov.2020.8.1.



Рис. 1. Карта расположения Янгыско-Байгускардовской зоны
• — место отбора образцов

Fig. 1. Map of the region. • — location of the Yangyssko-Bayguskarovskaya zone

Методы исследования

Глауконитовые зерна для исследования отбирались под биноклем. Выделенные зерна глауконита были изучены комплексом физико-химических методов. Дифракционное исследование глауконита было выполнено при помощи рентген-дифрактометрического анализа ориентированных и неориентированных препаратов, подвергнутых стандартным диагностическим обработкам (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, 30 кВ/20 мА, области сканирования 2–52 и 55–65 °2 θ). Морфология поверхности и состав частиц минерала изучалась при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Jeol JSM-6400, укомплектованного микрозондовой энергодисперсионной приставкой Link ISIS (оператор В. Н. Филиппов). Мёссбауэровские спектры ^{57}Fe записывались в режиме тонкого поглотителя на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей –4...+4 мм/с с разрешением в 1024 канала при комнатной температуре и 80 К. При анализе спектров использовались методы, изложенные в статьях [6, 15, 18].

Результаты и обсуждение

Морфологически зерна глауконита имеют глобулярную, округлую, нередко уплощенную форму, часто состоят из сращенных глобул (рис. 3). Окраска преимущественно зеленая (от темно- до светло-зеленой). С поверхности зерна покрыты многочисленными трещинами синерезиса, средний размер — 0.2–0.5 мм. Хорошая сортированность глауконитовых зерен свидетельствует о спокойной фациальной обстановке при глауконитообразовании.

Дифрактограммы глауконита характеризуются высоким фоном из-за значительного содержания железа в структуре. Дифракционные отражения минерала диф-

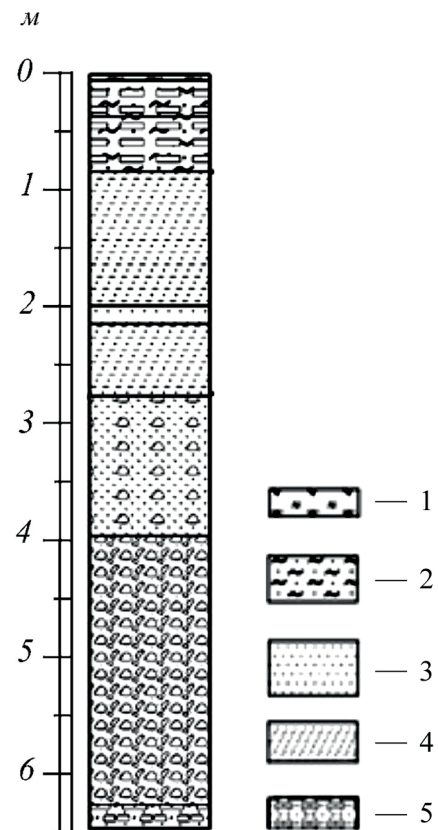


Рис. 2. Литологическая колонка шурфа 10 Янгыско-Байгускардовской зоны [4].

Условные обозначения: 1 — почвенный слой, 2 — суглинок с кварцевой галькой и щебнем кварцитопесчаника, 3 — песок глауконитовый, 4 — песок глауконитовый плотный, 5 — кварцитопесчаник крепкий с плитчатой отдельностью

Fig. 2. Lithological column of pit-10 of Yangyssko-Bayguskarovskaya zone [4].

1 — soil layer, 2 — loam with quartz pebbles and crushed quartzite sandstone, 3 — glauconite sand, 4 — glauconite dense sand, 5 — hard quartzite sandstone with platy jointing

фузны и малоинтенсивны, что отражает низкую окристаллизованность глауконита (рис. 4).

На дифрактограммах воздушно-сухих ориентированных образцов присутствуют наиболее интенсивные характерные отражения глауконита (001), (020) и (131) с соответствующими межплоскостными расстояниями 10.22, 4.51 и 2.58 Å, а также слабое базальное отражение (003) с $d/n \sim 3.35$ Å. Кроме того, отмечаются интенсивные небазальные отражения: (11-1), (13-2), (112), (11 2) с $d/n \sim 2.40, 4.37, 3.68$ Å и 3.11 Å соответственно.

При насыщении этиленгликолем первое базальное отражение (001) меняет форму и незначительно смещается в малоугловую область. Такой эффект обусловлен присутствием в структуре глауконита некоторого количества разбухающих межслоевых промежутков. Изменение формы первого базального отражения глауконита после насыщения этиленгликолем свидетельствует о некоторой фазовой неоднородности минерала. Помимо собственно глауконита в образце диагностируется смешанослойная фаза слюда/сметит с содержанием разбухающей компоненты 5–6 %.

Набор рефлексов глауконита соответствует упорядоченной политипной модификации 1M. Отражения

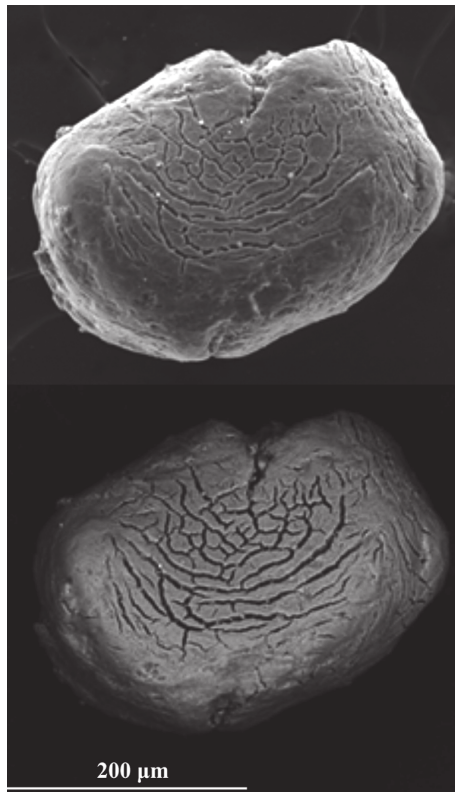


Рис. 3. СЭМ-изображения глауконитовых зёрен, покрытых трещинами синерезиса

Fig. 3. SEM images of glauconite grains with syneresis cracks

(112), ($\bar{1}\bar{1}2$), характерные для этого политипа, несколько уширены, но достаточно интенсивны. Критериями структурной упорядоченности глауконита являются интенсивные отражения $\bar{1}\bar{1}2$ и 112, а также хорошо разрешающиеся рефлексы $\bar{1}\bar{1}1$ и 021 [5, 20, 21]. На дифрактограммах изучаемых образцов глауконита рефлексы $\bar{1}\bar{1}2$ и 112 достаточно интенсивны, но уширены, а малоинтенсивные отражения $\bar{1}\bar{1}1$ и 021 различаются, но недостаточно отчетливо, что свидетельствует об относительно высокой степени трехмерной упорядоченности глауконита. В области отражений 060 на дифрактограмме неориентированных образцов глауконита отмечается рефлекс с $d_{060} = 1.510 \text{ \AA}$ ($b = 9.060 \text{ \AA}$), характеризующий диоктаэдрический слоистый силикат глауконитового состава, слабое отражение с $d_{060} = 1.499 \text{ \AA}$ относится к диоктаэдрической слюистой мусковитовой фазе.

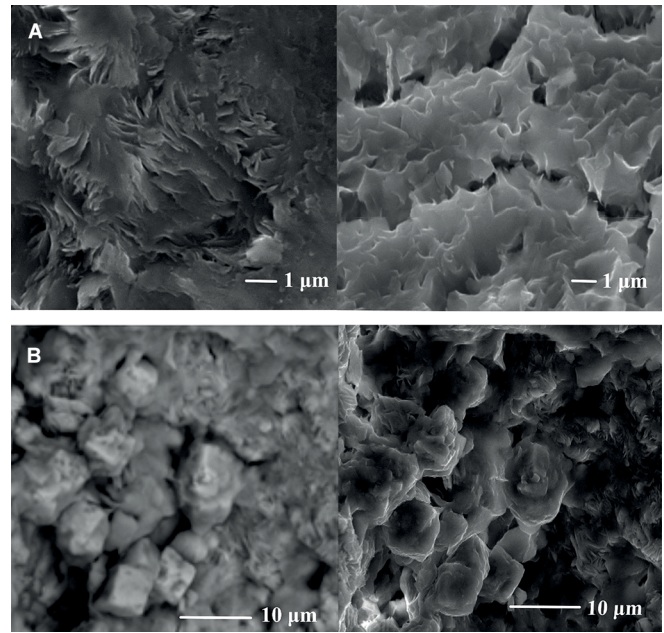


Рис. 4. СЭМ-изображения внутренней структуры глауконитовых зёрен: а — ламеллярная структура, б — пиритовые фрамбоиды, замещенные ярозитом

Fig. 4. SEM images of glauconite internal structure: a — lamellar structure, b — pyrite framboids substituted by jarosite

На электронно-микроскопических снимках можно видеть, что сложен глауконит произвольно ориентированными изогнутыми ламеллярными изометричными пластинками (рис. 4, а).

По данным микрозондового анализа, состав зерен глауконита довольно однороден. Содержания оксидов основных элементов варьируют в пределах: $\text{SiO}_2 \sim 49.64\text{--}57.29\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 5.47\text{--}9.83\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{общ}} \sim 19.57\text{--}23.22\%$; $\text{K}_2\text{O} \sim 4.18\text{--}6.48\%$; $\text{MgO} \sim 3.47\text{--}5.50\%$; $\text{CaO} \sim 0.45\text{--}0.78\%$ (табл. 1).

На поверхности и внутри глауконитовых зерен отмечаются различные включения. Наиболее интересны округлые образования, сложенные изометричными или псевдокубическими формами ярозитового состава размером 5–10 мкм, образовавшиеся предположительно в процессе окисления глауконита при замещении сульфатами пиритовых фрамбоидов, изначально состоящих из кубических кристаллов (рис. 4, б). Фрамбоиды пирита могут формироваться в субокислительных (бескислородных) условиях после глауконита [14]. Сульфатные образования сохранили кубическую форму кристаллов

Таблица 1. Химический состав глауконитовых зерен (вес.%) по данным микрозондового анализа

Table 1. Components of Mössbauer spectra of a glauconite sample and their interpretation

№ анализа Sample	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (сум.)	MgO	CaO	K_2O	Σ
1	57.23	9.97	20.62	4.44	0.35	5.5	98.12
2	53.79	8.37	19.98	4.17	0.78	4.17	91.26
3	50.67	6.31	22.82	3.58	0.36	6.29	90.03
4	49.64	5.47	23.22	3.47	0.29	6.16	88.75
5	54.23	8.39	21.07	3.88	0.70	4.84	93.09
6	47.43	6.35	20.75	2.99	0.32	5.59	83.43
7	58.73	9.58	19.72	5.31	0.60	4.68	98.62
8	57.29	8.94	19.57	4.89	0.63	4.92	96.23
9	56.57	8.34	21.77	4.81	0.45	6.48	98.42

пирита. Кроме того, в глауконите отмечаются мелкие включения редкоземельных фосфатов (Ce (La, Nd, Pr)-монацита). Вероятно, наличие включений в глауконите обусловлено присутствием редкоземельных элементов в минералообразующей среде и сорбцией их в процессе формирования глауконита.

Мёссбауэровский спектр образца глауконита, записанный при комнатной температуре, содержит один уширенный дублет с изомерным сдвигом (IS) 0.3 мм/с и квадрупольным расщеплением (QS) 0.5 мм/с (рис. 6). В спектре, записанном при 80 К, значение IS более 0.4 мм/с, а величина QS не изменилась. Дублет Fe^{3+} асимметричен, его высокоскоростная часть осложнена дополнительным плечом. В спектрах также присутствует малоинтенсивный компонент с большим расщеплением QS, относящийся к ионам Fe^{2+} .

Спектральные контуры разложены на 4 дублета Fe^{3+} (1–4) и один дублет Fe^{2+} (табл. 2). Дублет Fe^{3+} (4) с наибольшими величинами изомерного сдвига (~0.4 при 300 К и 0.5 мм/с при 80 К) и квадрупольного расщепления (~1.2, 1.3 мм/с) по своим параметрам соответствует ионам Fe^{3+} в решетке ярозита [18]. По данным микронзондового анализа, частички ярозита располагаются на поверхности зерен глауконита (рис. 4, b). Судя по парциальной площади данного спектрального компонента, на ярозит приходится менее 10 ат. % железа.

Дублет Fe^{3+} (3) с наименьшим значением IS ~ 0.2 мм/с характерен для тетраэдрических позиций.

Таблица 2. Компоненты мёссбауэровских спектров образца глауконита и их интерпретация

Table 2. Components of Mössbauer spectra of a glauconite sample and their interpretation

Параметры дублетов Douplet Parameters	300 К	80 К	Дублет, позиция ионов Fe Doublet, Fe ion position
IS, мм/с QS, мм/с Г, мм/с А, %	0.361 ₂ 0.290 ₃ 0.35 ₅ 31	0.46 ₁ 0.31 ₂ 0.35 ₅ 35	Fe^{3+} (1) глауконит glauconite M2: $3R^{3+}$, $3R^{2+}$
IS, мм/с QS, мм/с Г, мм/с А, %	0.338 ₃ 0.665 ₅ 0.51 ₅ 54	0.45 ₁ 0.72 ₂ 0.50 ₅ 51	Fe^{3+} (2) глауконит glauconite M2: $2R^{3+}R^{2+}$, $2R^{2+}R^{3+}$
IS, мм/с QS, мм/с Г, мм/с А, %	1.08 ₃ 2.74 ₆ 0.47 ₈ 3	1.15 ₇ 3.00 ₇ 0.40 ₈ 3	Fe^{2+} глауконит glauconite M2: $2R^{3+}R^{2+}$, $2R^{2+}R^{3+}$
IS, мм/с QS, мм/с Г, мм/с А, %	0.20 ₁ 0.26 ₂ 0.23 ₃ 3	0.23 ₃ 0.30 ₅ 0.25 ₈ 4	Fe^{3+} (3) глауконит glauconite T
IS, мм/с QS, мм/с Г, мм/с А, %	0.43 ₁ 1.21 ₂ 0.33 ₂ 9	0.51 ₂ 1.27 ₄ 0.28 ₆ 7	Fe^{3+} (4) ярозит jarosite $KFe^{3+}_3[SO_4]_2[OH]_6$

Примечание. IS, QS, Г и А % — изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, ширина и относительная площадь дублета. Форма линии Фойгта, коэффициент Лоренц/Гаусс ~ 0.7.

Note. IS, QS, G and A% — isomeric shift, quadrupole splitting, width and relative area of the doublet. Voigt line shape, Lorentz / Gauss coefficient ~ 0.7.

Дублеты Fe^{3+} (1), Fe^{3+} (2) и Fe^{2+} имеют значения изомерного сдвига, типичные для октаэдрических позиций ионов Fe^{3+} в силикатах, в том числе глауконита. Дублеты Fe^{2+} и Fe^{3+} (2) имеют высокую ширину компонентов вследствие вариаций окружения ионов железа. Дублет Fe^{3+} (1) характеризуется относительно малой шириной компонентов, что указывает на однородное окружение данных позиций ионов железа.

При близких значениях изомерного сдвига значения квадрупольного расщепления дублетов Fe^{3+} (1) и Fe^{3+} (2) различаются примерно вдвое, что характерно для ионов Fe^{3+} соответственно в *cis*- и *trans*-позициях ОН-групп октаэдрических позиций M2 и M1 филлосиликатов. Ионы Fe^{2+} с большей величиной QS, наоборот, относят к *cis*-позициям M2. В другой интерпретации считается, что ионы железа в структуре глауконита занимают только *cis*-октаэдрические позиции M2, а *trans*-позиции M1 остаются вакантными [6]. Широкие вариации QS дублетов Fe^{3+} и Fe^{2+} связываются с различными вариантами троек катионов $3R^{3+}$, $2R^{3+}R^{2+}$, $2R^{2+}R^{3+}$ и $3R^{2+}$ (R = Mg, Fe, Al) в ближайшем окружении ионов железа. Такой подход успешно применялся при количественном анализе кристаллохимических особенностей, например глауконита укской свиты [6] и Каринского месторождения на Южном Урале [9].

С учетом приведенных значений QS для индивидуальных мёссбауэровских дублетов ионов железа в возможных конфигурациях катионного окружения [6], состава изучаемого глауконита (табл. 1) и низкого содержания в нем закисного железа (табл. 2) дублет Fe^{3+} (1) относится к позициям с однородным катионным окружением $3Fe^{3+}$, $2Fe^{3+}Al$, $3Mg$. Дублеты Fe^{3+} (2) и Fe^{2+} относятся к позициям с неоднородным катионным окружением $2MgFe^{3+}$, $2MgAl$ и конфигурацией $3Al$.

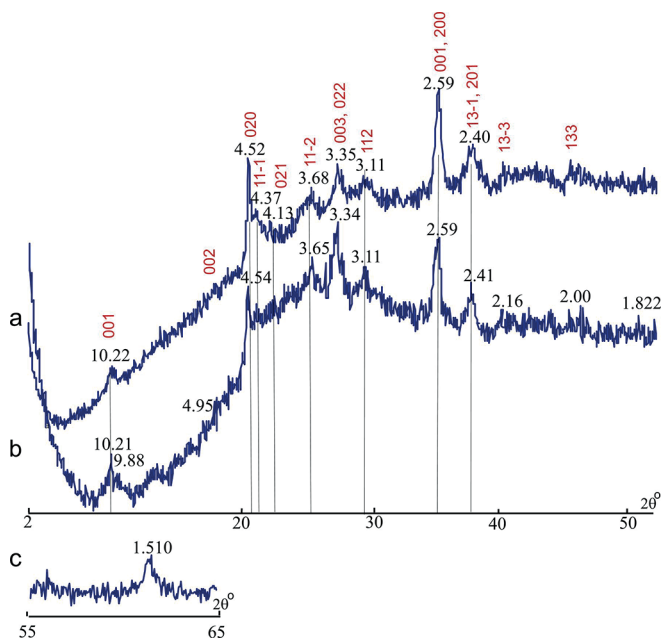


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма глауконита: а — воздушно-сухого образца, б — насыщенного этиленгликолем, с — области отражений 060. Межплоскостные расстояния приведены в ангстремах, вертикально — индексы отражений

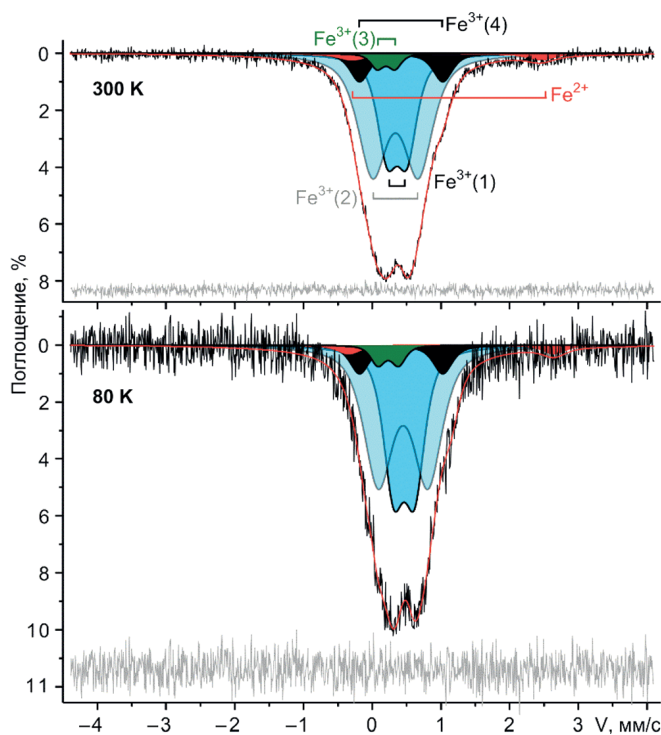


Рис. 6. Мёссбауэровские спектры образца глауконита, полученные при комнатной температуре и 80 К, и выделенные компоненты

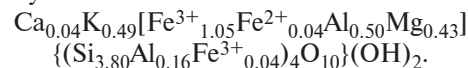
Fig. 6. Mössbauer spectra of a glauconite obtained at room temperature and 80 K and isolated components

Распределение железа по структурным позициям глауконита получено из соотношения относительных площадей под соответствующими мёссбауэровскими компонентами с использованием значений вероятности мёссбауэровского перехода для селадонита [15]. Атомная доля железа в форме Fe²⁺ составляет около 3 %, на тетрагональные позиции приходится около 4 % железа в форме Fe³⁺. Октаэдрические позиции, соответствующие мёссбауэровским дублетам Fe³⁺(1) и Fe³⁺(2), 34 и 59 ат. % атомов железа в решетке глауконита. Данное соотношение позиций железа отвечает упорядоченному распределению катионов, характерному для зрелого глауконита с высоким содержа-

нием калия [6]. Появление в координации железа 3Al-конфигураций, низкое содержание закисного железа указывают на процессы окисления глауконита.

Кристаллохимические формулы глауконита были рассчитаны на основании результатов микрозондового анализа и приведены в таблице 3. Сумма зарядов анионного каркаса (O₁₀(OH)₂)⁻²² при расчете считается постоянной; предполагается, что железо в структуре глауконита присутствует в трехвалентной форме. Преобладающим катионом октаэдрической сетки минерала является Fe³⁺ (0.97–1.33 ф. е.), содержание октаэдрического Al меняется в пределах 0.27–0.58 ф. е. Fe-индекс $n = Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Al)$ варьирует от 0.63 до 0.83, а содержание межслоевого K — от 0.38 до 0.60 ф. е. Наблюдается прямая корреляция между содержанием Fe и K в глауконите (коэффициент корреляции $k = 0.87$). Состав изученных глауконитовых глобул примерно одинаков на свежем сколе глобул и на их поверхности и отвечает почти идеальному глаукониту. Согласно номенклатуре слюд AIPEA [7], обобщенная кристаллохимическая формула глауконита имеет вид $K_{0.8} R^{III}_{1.33} R^{II}_{0.67} Al_{0.13} Si_{3.87} O_{10}(OH)_2$, где $VI R^{II} / (VI R^{II} + VI R^{III}) \geq 0.15$ и $VI Al / (VI Al + VI Fe^{III}) \leq 0.5$.

С учетом распределения железа по мёссбауэровским данным, по данным табл. 3 получена следующая усредненная кристаллохимическая формула исследуемого глауконита:



На диаграмме Менье – Эль Альбани [17] фигуративные точки глауконитов Янгисско-Байгускарской зоны попадают на нижнюю границу поля глауконита (рис. 6). По шкале зрелости Г. Одина и А. Маттера [19], в которой выделено несколько стадий диагенетического изменения глауконита — от незрелой до стадии сильных изменений, фиксирующихся по содержанию в нем K₂O, изучаемые глаукониты относятся к категории слабоизмененных (K₂O — 4–6 %) и зрелых, для которых содержание K₂O составляет 6–8%.

Выводы

На основании изучения минералогии глауконита Янгисско-Байгускарской зоны Башкортостана можно сделать следующие выводы.

Таблица 3. Кристаллохимические формулы глауконита, форм. ед.

Table 3. Crystal-chemical formulas of glauconite (f. u.)

№ обр. Sample	Катионы / Cations						Заряд / Charge			n		
	T		O			I		T	O		I	
	Si	Al	Fe ³⁺	Al	Mg	Σ	Ca					K
1	3.80	0.20	1.03	0.57	0.44	2.04	0.02	0.47	15.80	5.56	0.51	0.64
2	3.81	0.17	1.07	0.53	0.44	2.04	0.06	0.38	15.81	5.56	0.50	0.67
3	3.77	0.23	1.28	0.32	0.40	2.00	0.03	0.60	15.77	5.60	0.66	0.80
4	3.78	0.22	1.33	0.27	0.39	1.99	0.02	0.60	15.78	5.61	0.64	0.83
5	3.81	0.19	1.11	0.50	0.41	2.02	0.05	0.43	15.81	5.59	0.53	0.69
6	3.78	0.22	1.25	0.38	0.36	1.99	0.03	0.57	15.78	5.64	0.63	0.77
7	3.84	0.16	0.97	0.58	0.52	2.07	0.04	0.39	15.84	5.48	0.47	0.63
8	3.85	0.15	0.99	0.51	0.49	1.99	0.05	0.42	15.85	5.51	0.52	0.66
9	3.79	0.21	1.10	0.45	0.48	2.03	0.03	0.55	15.79	5.52	0.61	0.71

Примечание. T, O, I — тетраэдрические, октаэдрические и межслоевые позиции структуры. n — Fe-индекс (Fe³⁺/(Fe³⁺ + Al_{VI}³⁺)).

Note. T, O, I — tetrahedral, octahedral, and interlayer positions of the structure. n — Fe index (Fe³⁺/(Fe³⁺ + Al_{VI}³⁺)).

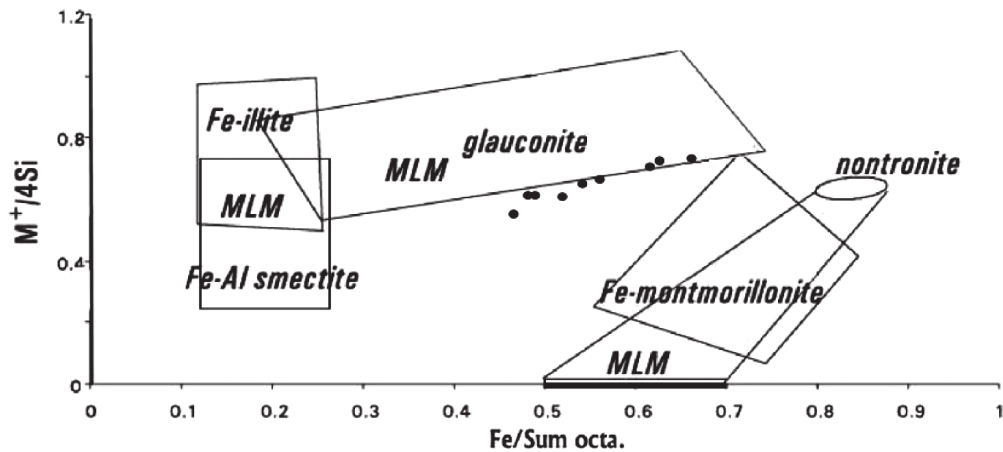


Рис. 7. Положение глауконита Янгыско-Байгускардовской зоны на диаграмме состава [16], MLM — смешанослойные минералы, • — фигуративные точки исследуемых образцов

Fig. 7. Position of the Jangyssko-Bajguskarovskaja zone glauconite (see Table 1) in a compositional diagram [16]. MLM — mixed-layered minerals, • — figurative points of the studied samples

1. Глауконит Янгыско-Байгускардовской зоны представлен зернами зеленого и темно-зеленого цвета с содержанием K_2O от 4.18 до 6.48 % и, соответственно, слабой и средней степени зрелости минерала. Набор рефлексов глауконита соответствует политипной модификации 1M с относительно высокой степенью трехмерной упорядоченности минерала.

2. С учетом распределение железа по мессбауэровским данным получена следующая усредненная кристаллохимическая формула глауконита: $Ca_{0.04}K_{0.49}[Fe^{3+}_{1.05}Fe^{2+}_{0.04}Al_{0.50}Mg_{0.43}]\{(Si_{3.80}Al_{0.16}Fe_{3+0.04})_4O_{10}\}(OH)_2$. В решетке глауконита атомная доля железа в форме Fe^{2+} составляет около 3 %, на тетрагональные позиции приходится около 4 % железа.

3. Отмеченный нами ярозит на поверхности глобул может свидетельствовать о том, что постседиментационное преобразование глауконита было довольно длительным и способствовало окислению фрамбонидов пирита с замещением их сульфатами, что, в свою очередь, может повлиять на результаты определения абсолютного геологического возраста K-Ar-методом.

4. Присутствие в глауконите включений фосфатов редкоземельных металлов, вероятно, было обусловлено наличием редкоземельных элементов в минералообразующей среде и их сорбированием в процессе образования минерала.

Работа выполнена в рамках Госзадания ГР № АААА-А17-117121270036-7 с использованием аппаратуры ЦКП «Геонаука» при ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Авторы выражают глубокую признательность А. В. Бурдакову за любезно предоставленные образцы.

Литература

1. Беликова Г. И., Салихов Д. Н. Катионирование воды природными ионами // Ежегодник-97. Уфа: ИГ УНЦ РАН, 1997. С. 212–221.
2. Беликова Г. И. Эффективность сорбирования ртути (II) глауконитом и опоками // Там же. С. 221–225.
3. Бурдаков А. В. Природные минеральные сорбенты Хайбуллинского района РБ // Там же. С. 225–227.
4. Бурдаков А. В., Салихов Д. Н., Юсупов С. Ш. и др. Глаукониты юго-востока Республики Башкортостан: Препринт. Уфа, 1998. 26 с.

5. Дриц В. А., Каменева М. Ю., Сахаров Б. А. и др. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкозернистых филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 200 с.

6. Зайцева Т. С., Горохов И. М., Ивановская Т. А. и др. Мессбауэровские характеристики, минералогия и изотопный возраст (Rb-Sr, K-Ar) верхнерифейских глауконитов уксской свиты Южного Урала // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2008. Т. 16. № 3. С. 3–25.

7. Номенклатура слюд: Заключительный доклад Подкомитета по слюдам Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // Зап. ВМО. 1998. Ч. 127. Вып. 5. С. 55–65.

8. Рудмин М. А. и др. Глауконит из верхнемеловых пород Варваринского месторождения (Торгайский прогиб, Северный Казахстан) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 2. 104–117.

9. Симакова Ю. С., Лютоев В. П., Лысюк А. Ю. Кристаллохимические особенности глауконита Каринского месторождения (Южный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 3(291). С. 41–50. DOI: 10.19110/2221-1381-2019-03-41-50.

10. Amorosi A. Glaucony and verdine // Encyclopaedia of Sediments and Sedimentary Rocks/ Middleton G.V. (Ed.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2003. P. 331–333.

11. Baldermann, A., Warr, L. N., Grathoff, G. H., Dietzel, M., 2013. The rate and mechanism of deep-sea glauconite formation at the Ivory Coast-Ghana Marginal Ridge. Clays and Clay Minerals 61, 258–276

12. Banerjee S., Bansal U., Thorat A. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition // J. of Palaeogeography, V. 5, 1, 2016, P. 43-71, ISSN 2095-3836, doi.org/10.1016/j.jop.2015.12.001

13. Banerjee, S., Bansal, U., Pande, K., Meena, S. S. Compositional variability of glauconites within the Upper Cretaceous Karai Shale Formation, Cauvery Basin, India: Implications for evaluation of stratigraphic condensation. Sedimentary Geology. 2016. 331. 12–29.

14. Banerjee, S., Chatteraj, S. L., Saraswati, P. K., Dasgupta, S., Sarkar, U., Bumby, A., 2012. The origin and maturation of lagoonal glauconites: a case study from the Oligocene Maniyara Fort Formation, western Kutch, India. Geological Journal 47, 357–371



15. De Grave E., Van Alboom A. Evaluation of ferrous and ferric Müssbauer fractions // Phys. Chem. Minerals. 1991. V. 18. P. 337–342.

16. Lypez-Quirys, A., Escutia, C., S6nchez-Navas, A. et al. Glaucony authigenesis, maturity and alteration in the Weddell Sea: An indicator of paleoenvironmental conditions before the onset of Antarctic glaciations. *Sci Rep.* 9, 13580 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50107-1>.

17. Meunier, A., El Albani, A., 2007. The glauconite-Fe-illite-Fe-smectite problem: A critical review. *Terra Nova* 19, 95–104.

18. Njmura K., Takeda M., Liyama T., Sakai H. M6ssbauer studies of Jarosite, Mikasaite and Yavapaiite, and implication to their Martian counterparts // *Hyperfine Interaction*. 2005. V. 166. P. 657–664. DOI: 10.1007/s10751-006-9337-y.

19. Odin, G. S., Matter, A., 1981. De glauconiarum origine. *Sedimentology* 28, 611–641.

20. Tapper M. and Fanning D. S. Glauconite pellets: similar x-ray patterns from individual pellets of lobate and vermiform morphology // *Clays and Clay Minerals*, 1968. Vol. 16, pp. 275.

21. Zwingmann H. Clays and Glauconites (K–Ar/Ar–Ar) / in Rink W., Thompson J. (eds) *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. 2014. Springer, Dordrecht. P. 1–10.

References

1. Belikova G. I., Salihov D. N. *Kationirovanie vody prirodnyimi ionitami* (Water cationization with natural ion exchangers). *Ezhgodnik-97*, IG USC RAS, Ufa, 1997, pp. 212–221.

2. Belikova G. I. Effektivnost' sorbirovaniya rtuti (II) glaukonitom i opokami (Efficiency of sorption of mercury (II) by glauconite and flasks). *Ezhgodnik-97*, IG USC RAS, Ufa, 1997, pp. 221–225.

3. Burdakov A. V. *Prirodnye mineral'nye sorbenty Hajbullinskogo rajona RB* (Natural mineral sorbents of the Khaibullinsky region of RB). *Ezhgodnik – 97*, IG USC RAS, Ufa, 1997, pp. 225–227.

4. Burdakov A. V., Salihov D. N., Yusupov S. Sh. et al. *Glaukonity yugo-vostoka Respubliki Bashkortostan* (Glauconites of the south-east of the Republic of Bashkortostan), Preprint, Ufa, 1998, 26 p.

5. Drits V. A., Kameneva M. Yu., Saharov B. A. et al. *Problemy opredeleniya real'noj struktury glaukonitov i rodstvennykh tonkozernistykh fillosilikatov* (Problems of determining the real structure of glauconites and related fine-grained phyllosilicates). Novosibirsk: Nauka, 1993, 200 p.

6. Zaitseva T. S., Gorokhov I. M., Ivanovskaya T. A et al. *Messbaue'rovskie karakteristiki, mineralogiia i izotopny'i vozrast (Rb-Sr, K-Ar) verkhnerifei'skikh glaukonitov ukskoi' svity' Iuzhnogo Urala* (M6ssbauer characteristics, mineralogy and isotopic age (Rb-Sr, K-Ar) of the Upper Riphean glauconites of the Ukskaya formation of the South Urals). *Stratigraphy and Geological Correlation*, 2008, V. 16, No 3, pp. 227–247. DOI: 10.1134/S0869593808030015.

7. *Nomenklatura slyud: zaklyuchitel'nyj doklad Podkomiteta po slyudam Komissii po novym mineralam i nazvaniyam mineralov Mezhdunarodnoj mineralogicheskoy assotsiatsii (KNMNM MMA)* (Nomenclature of micas: final report of the Subcommittee on micas of the Commission on new minerals and names of minerals of the International Mineralogical Association). *Zap. VMO*, 1998, 127, V. 5, pp. 55–65.

8. Rudmin M.A. et al. *Glaukonit iz verhnemelovykh porod Varvarinskogo mestorozhdenija (Torgajskij progib, Severnyj Kazahstan)* (Glauconite from the Upper Cretaceous rocks of the Varvarinskoye deposit (Torgaysky trough, Northern Kazakhstan)). *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* (Proceedings of Tomsk University. Georesource engineering), 2018, V. 329, No. 2, pp. 104–117.

9. Simakova Y. S., Ljutoev V. P., Lysjuk A. Ju. *Krystallohimicheskie osobennosti glaukonita Karinskogo mestrozhdhenija, (Juzhnyj Ural)* (Crystal chemical characteristics of glauconite from the Karinsky deposit, (South Urals)). *Vestnik IG Komi SC UB RAS*, 2019, No. 3(291), pp. 41–50. DOI: 10.19110/2221-1381-2019-03-41-50.

10. Amorosi A. Glaucony and verdine. *Encyclopaedia of Sediments and Sedimentary Rocks/ Middleton G.V. (Ed.)*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003, pp. 331–333.

11. Baldermann, A., Warr, L.N., Grathoff, G. H., Dietzel, M., 2013. The rate and mechanism of deep-sea glauconite formation at the Ivory Coast-Ghana Marginal Ridge. *Clays and Clay Minerals* 61, pp. 258–276.

12. Banerjee S., Bansal U., Thorat A. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition. *J. of Palaeogeography*, V. 5, 1, 2016, pp. 43-71, ISSN 2095-3836, doi.org/10.1016/j.jop.2015.12.001

13. Banerjee, S., Bansal, U., Pande, K., Meena, S. S. Compositional variability of glauconites within the Upper Cretaceous Karai Shale Formation, Cauvery Basin, India: Implications for evaluation of stratigraphic condensation. *Sedimentary Geology*, 2016, 331, pp. 12–29.

14. Banerjee, S., Chattoraj, S. L., Saraswati, P. K., Dasgupta, S., Sarkar, U., Bumby, A., 2012. The origin and maturation of lago-onal glauconites: a case study from the Oligocene Maniyara Fort Formation, western Kutch, India. *Geological Journal* 47, pp. 357–371

15. De Grave E., Van Alboom A. Evaluation of ferrous and ferric Müssbauer fractions. *Phys. Chem. Minerals*, 1991, V. 18, pp. 337–342.

16. Lypez-Quirys, A., Escutia, C., S6nchez-Navas, A. et al. Glaucony authigenesis, maturity and alteration in the Weddell Sea: An indicator of paleoenvironmental conditions before the onset of Antarctic glaciations. *Sci Rep.* 9, 13580, 2019, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50107-1>

17. Meunier, A., El Albani, A., 2007. The glauconite-Fe-illite-Fe-smectite problem: A critical review. *Terra Nova* 19, pp. 95–104.

18. Njmura K., Takeda M., Liyama T., Sakai H. M6ssbauer studies of Jarosite, Mikasaite and Yavapaiite, and implication to their Martian counterparts. *Hyperfine Interaction*, 2005, V. 166, pp. 657–664. DOI: 10.1007/s10751-006-9337-y.

19. Odin G. S., Matter, A., 1981. De glauconiarum origine. *Sedimentology* 28, pp. 611–641.

20. Tapper M. and Fanning D. S. Glauconite pellets: similar x-ray patterns from individual pellets of lobate and vermiform morphology, *Clays and Clay Minerals*, 1968, V. 16, pp. 275

21. Zwingmann H. Clays and Glauconites (K–Ar/Ar–Ar) in Rink W., Thompson J. (eds), *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*, 2014, Springer, Dordrecht, pp. 1–10.

Поступила в редакцию / Received 30.07.2020