

УДК 549.02: 553.08: 552.08: 552.14

ГЛАУКОНИТ ИЗ ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ ПОРОД ВАРВАРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ТОРГАЙСКИЙ ПРОГИБ, СЕВЕРНЫЙ КАЗАХСТАН)

Рудмин Максим Андреевич¹,
rudminma@tpu.ru

Мазуров Алексей Карпович¹,
akm@tpu.ru

Капанов Али Сарсенович¹,
kapanov016@gmail.com

Соктоев Булат Ринчинович¹,
bulat2670@mail.ru

Буяков Алесь Сергеевич^{1,2},
alesbuyakov@gmail.com

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Глауконит – это диоктаэдрический слюдястый минерал с высоким содержанием Fe, структура которого состоит из 2:1 слоев, соединенных межслоевыми катионами калия. Широкое распространение среди морских осадочных отложений и уникальные структурно-химические особенности глауконита привлекают внимание исследователей как с целью палеогеографических реконструкций, так и для определения возможностей использования в различных хозяйственных отраслях.

Основная цель работы заключалась в детальном исследовании минералогических и структурно-химических характеристик глауконита из верхнемеловых пород Варваринского месторождения для определения его природы и получения исходной информации о возможностях практического использования глауконит-кварцевых пород.

Использовались следующие аналитические методы: сканирующая электронная микроскопия, рентгенодифракционный анализ, термический анализ, инфракрасная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, оптическая микроскопия и петрографический анализ.

В результате проведенных исследований получены следующие основные выводы. Формирование глауконит-кварцевых песчаников и песков происходило в прибрежных фашиальных условиях вблизи источника привноса терригенного материала в субкислородной и даже анаэробной среде морского осадка. Содержание глауконита в изученных породах составляет 9,2...9,4 %, остальное приходится главным образом на терригенный кварц (82,6...86,8 %). Глауконит характеризуется следующим составом (%): K₂O – 6,73...8,89, SiO₂ – 49,61...55,99, Fe₂O_{3(total)} – 19,36...26,85, MgO – 3,26...4,91, Al₂O₃ – 3,90...7,31. По данным термического анализа общее содержание адсорбционной и кристаллизационной воды составляет 3,46 и 7,12 %, соответственно. По степени зрелости глауконит относится к зрелой и высоко зрелой разновидности. Глауконит имеет in situ природу. Процесс глауконитизации протекал по органическому субстрату, согласно модели «озеленения», за счет химической диффузии и преобразования исходного железистого и железо-алюминиевого смектита, о чем свидетельствует структурная и кристаллохимическая характеристика глауконита. Изученные структурно-химические характеристики глауконита свидетельствуют о возможности его разнопланового использования.

Ключевые слова:

Глауконит, кварцевые песчаники, верхний мел, рентгенодифракционный анализ, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, термический анализ, Варваринское месторождение, Торгайский прогиб, Казахстан.

Введение

Глауконит относится к подклассу филлосиликатов, группе слюд с дефицитом межслоя [1]. Это диоктаэдрический слюдястый минерал с высоким содержанием Fe, структура которого состоит из 2:1 слоев (Т:О:Т), соединенных межслоевыми катионами калия. В структуре природных глауконитов помимо калиевых имеются смектитовые межслои, концентрация которых может достигать 25 % [2–5]. Последнее связано с условиями формирования и эволюции минерала, что обеспечивает широкую вариацию его химического состава [5–10]. Общая кристаллохимическая формула глауконита имеет следующий вид (K,Na,Ca)(Fe,Al,Mg,Mn)₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂ [5, 11]. Ши-

рокое распространение среди морских осадочных отложений и уникальные структурно-химические особенности глауконита привлекают внимание ученых уже на протяжении более 100 лет [12]. Несмотря на долгую историю, изучение этого минерала продолжается и выходит на новый уровень как с целью палеогеографических реконструкций [12–14], так и для определения возможностей использования в различных хозяйственных отраслях [15–20]. В палеогеографии глауконит является ценным индикатором морского режима осадкообразования [4–7, 21–23], а также служит минералом для датировки абсолютного геологического возраста К-Аг методом [23]. Его генезис во многом помогает при определении геохимиче-



Рис. 1. Обзорная карта (Google Earth) расположения Варваринского месторождения

Fig. 1. Google Earth images of Varvarinskoye deposit

ских условий диагенеза осадков и трансгрессивно-регрессивных режимов [24–30]. С прикладной стороны на сегодняшний день можно выделить три основные и наиболее апробированные области применения [31]: (1) сельское хозяйство, где глауконитовые породы выступают как источник или самостоятельный продукт для минеральных калийных удобрений [15, 16, 20, 32–34]; (2) водоочистка, в рамках которой глаукониты служат сорбционным материалом [35–39]; и (3) лакокрасочная промышленность, в которой глаукониты за счет наличия красящих пигментов являются источником зеленой краски [40]. В вышеописанном кратком обзоре приводится далеко не исчерпывающий перечень работ по исследованию глауконита, что позволяет подчеркнуть важность изучения этого минерала в различных осадочных образованиях.

Данная работа посвящена детальному исследованию глауконита из верхнемеловых кварцевых песчаников Торгайского прогиба на примере вскрышных пород Варваринского месторождения. В верхнем мелу территория Торгайской депрессии представляла собой узкий и вытянутый в меридиональном направлении морской пролив [41–45] (или Торгайское узкое море), соединяющий древний океан Паратетис с Северно-Ледовитым океаном через Западно-Сибирское море. Сам по себе Торгайский пролив является уникальным объектом для палеогеографических исследований, так как не имеет современных аналогов. С другой стороны, изучаемые кварцевые песчаники – это вскрышные породы, то есть отходы при добыче золотомедных руд Варваринского месторождения. Выявление возможностей практического использования этих пород послужит ценным результатом на пути горнодобывающего предприятия к безотходному и рациональному природопользованию.

Цель работы заключалась в детальном исследовании минералогических и структурно-химических характеристик глауконита для определения его природы и получения исходной информации о возможностях практического использования глауконит-кварцевых пород.

Объект исследования

Объектом для проведения исследований послужили верхнемеловые вскрышные породы золотомед-

ного Варваринского месторождения ($52^{\circ}57'00''\text{С}$; $62^{\circ}09'00''\text{В}$). Месторождение расположено в Костанайской области Республики Казахстан в 130 км к юго-западу от г. Костанай и в 4 км от границы с Россией (рис. 1). Изучаемые породы представляют собой вскрышные толщи глауконит-кварцевых песков и песчаников эгинсайской свиты (верхний мел, сантон-кампан) Торгайской депрессии. Пласты кварцевых песчаников в среднем имеют мощность 2 м, кварцевых песков – 1 м, однако в некоторых областях отмечается увеличение мощности этих толщ до 10 м.

Материал и методика исследования

Для лабораторных исследований было отобрано 8 репрезентативных проб весом 5...10 кг из горизонта 195...190 м Центрального карьера (рис. 2, а). Пробы соответствовали двум основным типам глауконит-содержащих пород: кварцевым песчаниками (рис. 2, б) и пескам (рис. 2, с).

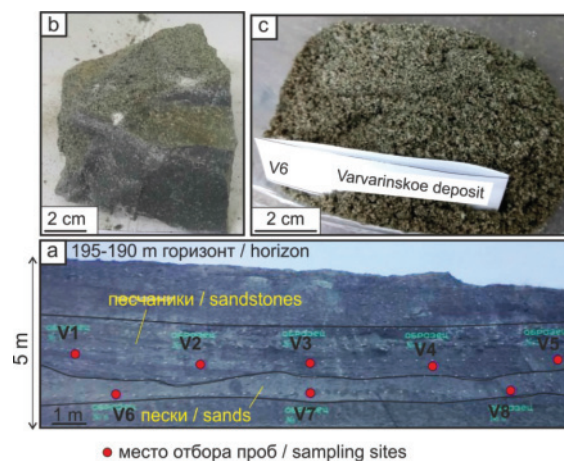


Рис. 2. (а) Снимок обнажения глауконит-кварцевых пород в борту Центрального карьера и фотографии песчаника (б) и песка (с)

Fig. 2. (a) Field photo showing glauconite-quartz rocks in the pit edge of Central carrier and (b) photos of sandstone (b) and sand (c)

Общий минеральный и химический состав, текстурные особенности пород изучались с использованием классического минералогического

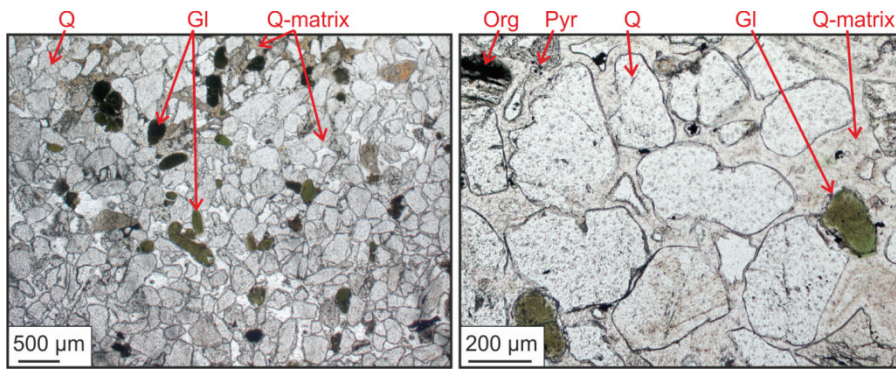


Рис. 3. Снимки глауконит-кварцевого песчаника в проходящем свете (без анализатора): Gl – глауконит, Q – кварц, Q-matrix – кварцевый цемент, Org – органический материал, Pyr – пирит

Fig. 3. Photomicrographs of glauconite-quartz sandstone by ordinary light: Gl – glauconite, Q – quartz, Q-matrix – quartz matrix, Org – organic matter, Pyr – pyrite

анализа, петрографического микроскопа, рентгенодифракционного анализа (РДА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Детальное изучение глауконита выполнялось при помощи следующих методов: СЭМ, РДА, термический анализ (ТА) и инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия).

Минералогический анализ выполнялись по следующей методике: первичное описание на оптическом микроскопе, дробление исходной породы, отмучивание в дистиллированной воде, гранулометрическое просеивания мокрым способом, электромагнитная сепарация (ЭВС 10/5), очистка и выделение мономинеральной фракции глауконита под биноклем. Петрографические исследования полированных шлифов осуществлялись на микроскопе (ZEISS Axio Imager.A2m). РДА производился на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser с CuK_α излучением. Истертые до размера менее 10 μm препараты сканировались в интервале углов 2θ 3...70° с шагом 0,02°, скоростью сканирования 1 с, при параметрах измерения 40 кВ и 40 мА. РФА как метод реализации силикатного анализа выполнялся с использованием микроанализатора HORIBA X-Ray Analytical Microscope XGT 7200, оснащенного энергодисперсионным детектором с пределом обнаружения химических элементов до 0,01 %. Анализ производился на подготовленных препаратах (таблетках) при параметрах: напряжение 50 кВ, сила тока 0,5 мА, время сканирования 100 с, площадь сканирующего луча 1,2 мм. Таблетки изготавливались следующим образом: истертая проба спрессовывалась под гидравлическим прессом, после чего спекалась в муфельной печи в течение 9 часов при температуре 900 °С. Потери при прокаливании (ППК) определялись как разница между исходным весом и весом после прокалывания пробы в муфельной печи при 900 °С. СЭМ проводилась с использованием микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного приставкой для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС) OXFORD X-Max 50 с Si/Li кристаллическим детектором.

Ускоряющее напряжение для СЭМ съемки и анализа было 20 кВ с интенсивностью тока зонда в пределах 4...12,2 нА. Для изучения морфологии глауконитовые зерна прикреплялись на предметное стекло при помощи двухстороннего углеродного скотча и исследовались в режиме низкого вакуума с применением LVSTD (Low Vacuum Secondary Tescan Detector) детектора. Рентгеноспектральный анализ и определение минеральных микровключений производились на полированных шпалках, представляющих собой скопление глауконитовых зерен в эпоксидной смоле и покрытые тонким слоем углерода (30 нм). Термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический (ДТА) анализы проводились с помощью термоанализатора TA Instruments SDT Q600 при следующих параметрах: интервал температур 10...1100 °С, масса навески – 28,4 мг, скорость нагрева 10 °С/мин. ИК-спектроскопия выполнялась с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IR Prestige-21 в режиме поглощения и интервале 400...4000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} .

Результаты

Петрографическая и минералого-химическая характеристика пород

Глауконит-кварцевые песчаники и пески залегают в виде вытянутых линз среди прибрежно-морских и морских отложений эгинсайской свиты (верхний мел, сантон-кампан), которые местами с размывом перекрывают подстилающие толщи. Породы мелкозернистые (рис. 3), иногда с неясно выраженной косослоистостью. Цементирующим материалом в песчаниках служит микрокристаллический кварц с незначительной примесью карбоната (сидерита). Рентгеновские дифрактограммы изучаемых пород, показывающие пики основных минералов, представлены на рис. 4. Содержание глауконита в этих породах составляет 9,2...9,4 %, остальное приходится на терригенный кварц (82,6...86,8 %), незначительное содержание сидерита, гетита, пирита (в песчаниках) и органи-

ческого материала (рис. 3), а также единичные зерна ильменита, рутила, апатита, вивианита.

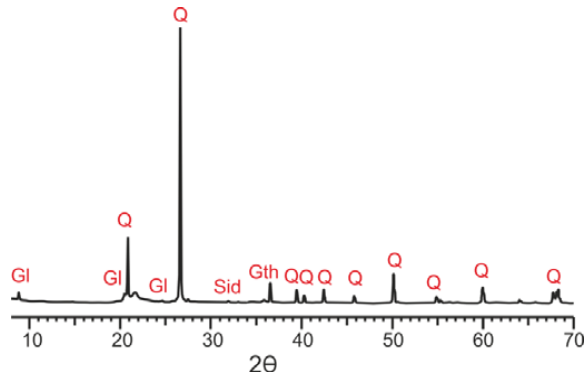


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца глауконит-кварцевого песчаника: Gl – глауконит, Q – кварц, Sid – сидерит, Gth – гетит

Fig. 4. XRD pattern of glauconite-quartz sandstone: Gl – glauconite, Q – quartz, Sid – siderite, Gth – goethite

Пирит распространен в песчаниках как в виде фрамбоидов, так и в форме идиоморфных кристаллов. Фрамбоиды пирита представляют собой скопления микрочастиц и имеют следующие морфологические виды (согласно терминологии [46–49]): нормальные фрамбоиды, фрамбоиды вы-

полнения, полигональные фрамбоиды, кольцевые фрамбоиды или «подсолнухи» (в зарубежной литературе «sunflowers» [48, 49]). Идиоморфные кристаллы имеют преимущественно пентагондодекаэдрический габитус. Размеры фрамбоидов пирита изменяются от 2,1 до 30,2 мкм при средней вариации 4,1...10,9 мкм (первый и третий квартиль, соответственно). Средний диаметр и стандартное отклонение фрамбоидов пирита представлено на рис. 5, b.

Химический состав (главных оксидов) глауконит-кварцевых песчаников и песков показан в табл. 1. В валовом составе пород на долю K_2O приходится 0,7...1,1 %, при преобладании SiO_2 (82,2...83,8 %).

Морфология глауконитовых зёрен

Среди морфологических разновидностей глауконитовых зёрен (или гранул, глобулей) отмечаются следующие: pellets, представляющие собой сферические гранулы (рис. 7, a), вытянутые глобулы, биоморфозы по фораминиферам (рис. 7, b). Поверхность зёрен гладкая, вплоть до блестящей, иногда отмечаются трещинки похожие на полости синерезиса. Окраска глауконита преимущественно зеленая до темно-зеленой. Внутреннее строение глобулей представлено хаотично расположенными пластинками с изрезанными очертаниями (рис. 7, c).

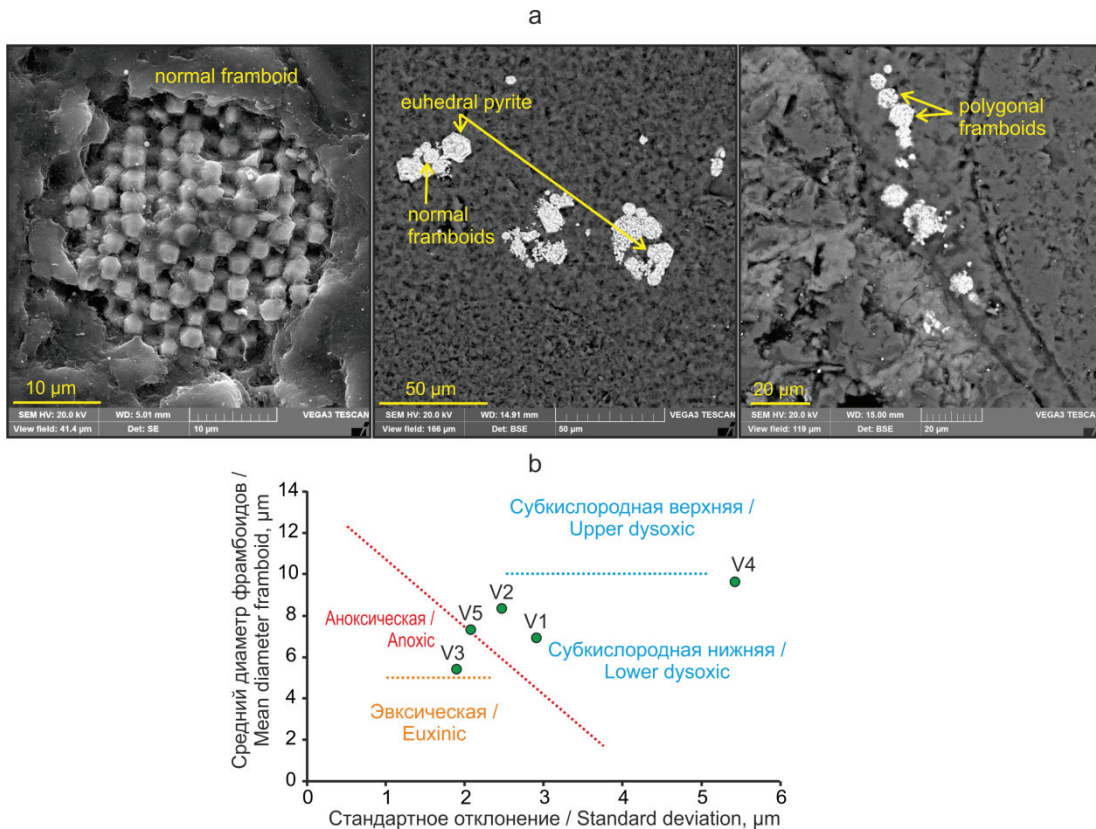


Рис. 5. (a) СЭМ-снимки фрамбоидов пирита в глауконит-кварцевых песчаниках и (b) диаграмма отношения среднего диаметра и стандартного отклонения фрамбоидов пирит в зависимости от геохимических условий по [50] с дополнениями [49, 51]

Fig. 5. (a) SEM-images of pyrite framboids in glauconite-quartz sandstones and (b) plot of mean diameter vs. standard deviation of pyrite framboids depending on geochemical environment according to [50] as supplemented [49, 51]

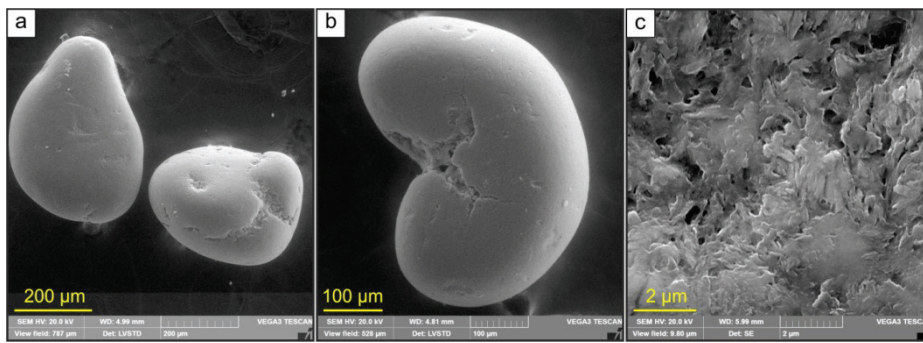


Рис. 6. СЭМ-изображения глаукоцитовых зёрен: а) пеллеты; б) биоморфная форма; в) внутренняя структура

Fig. 6. SEM-images of glauconite grains: a) pellets; b) biomorphous; c) internal structure

Таблица 1. Валовый химический состав (вес. %) глаукоцит-кварцевых песчаников и песков из верхнемеловых отложений Варваринского месторождения

Table 1. Chemical composition (wt. %) of glauconite-quartz sandstones and sands from Upper Cretaceous formations of Varvarinskoe deposit

Проба/Sample	V4	V6	V8
Na ₂ O	0,51	0,57	0,51
MgO	0,34	0,49	0,30
Al ₂ O ₃	0,53	1,45	1,93
SiO ₂	83,84	83,26	82,21
P ₂ O ₅	0,21	0,30	0,43
K ₂ O	0,69	0,94	1,07
CaO	0,14	0,44	0,48
TiO ₂	0,12	0,15	0,29
MnO	0,08	0,03	0,03
Fe ₂ O ₃ (total)	3,28	3,06	2,99
Сумма/Total	89,72	90,68	90,24
ППК/L.O.I.	10,28	9,32	9,76

Примечание: ППК – потери при прокаливании при 900 °С; V4 – глаукоцит-кварцевый песчаник; V6, V8 – глаукоцит-кварцевый песок.

Note: Loss on ignition (L.O.I.) was obtained by heating sample powders to 900 °C; V4 – glauconite-quartz sandstone; V6, V8 – glauconite-quartz sand.

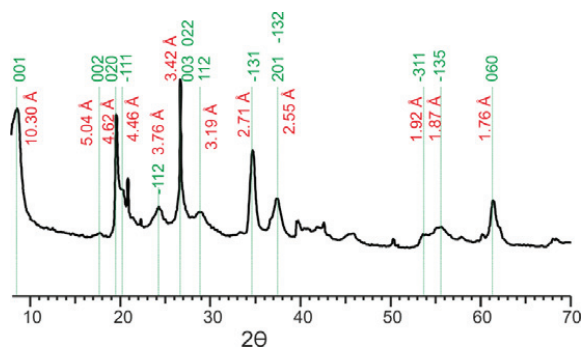


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма образца глаукоцита

Fig. 7. XRD pattern of glauconite sample

Рентгенодифракционный анализ

Рентгеновские дифрактограммы препаратов глаукоцита (рис. 7), высушенных при комнатной

температуре, показывают следующие основные базальные отражения: 10,3 Å; 5,04 Å; 3,42 Å и 1,76 Å. Дополнительно на дифрактограммах отражаются *hkl* рефлекссы: 4,62 Å (020); 3,76 Å (-112); 3,19 Å (112); 2,71 Å (-131) и 2,55 Å (-132). Наиболее интенсивный пик основного базального отражения 10,3 Å (001) имеет слабо ассиметричную форму и соответствует толщине структурного пакета минерала, включающего 2:1 слой и межслоевой промежуток.

Основной химический состав глаукоцитовых гранул

Химический состав глаукоцита представлен в табл. 2. Измерения проводились в различных областях зёрен, как в центре, так и в краевых частях, при этом значимых изменений состава не наблюдалось. Изученный глаукоцит характеризуется следующим химическим составом (%): SiO₂ – 49,61...55,99, Fe₂O₃(total) – 19,36...26,85, K₂O – 6,73...8,89, MgO – 3,26...4,91, Al₂O₃ – 3,90...7,31. Помимо основных минералообразующих элементов отмечаются следующие примеси (%): CaO – 0,21...0,56, P₂O₅ – 0,3...1,18, SO₃ – 0,32...0,45. Формульные коэффициенты глаукоцитов рассчитывались на основе предположения о постоянстве анионного каркаса O₁₀(OH)₂⁻²² [2, 3]. В октаэдрических позициях преобладающим катионом является Fe на долю которого приходится 0,95...1,45 формульных единиц (ф.е.). Тетраэдрические позиции, как это и принято, состоят из Si (преимущественно) и Al. Межслоевые катионы представлены K, в некоторых случаях отмечается Ca. Степень железистости (отношение октаэдрического Fe к сумме всех октаэдрических катионов по [7]) изменяется в пределах 0,53...0,79.

Минеральные микровключения в глаукоцитах

Среди минеральных микровключений (рис. 8), по данным СЭМ, были обнаружены следующие: пирит, барит, фосфат редкоземельных элементов (РЗЭ), титанит, рутил, магнетит, монацит, минеральные фазы Sn-Cu-Ni и Zn-Cu-Sn. Пирит является распространенным минеральным включением внутри глаукоцитовых зёрен (рис. 8). Наблюдается он в виде крупных – до 60 мкм – идиоморфных

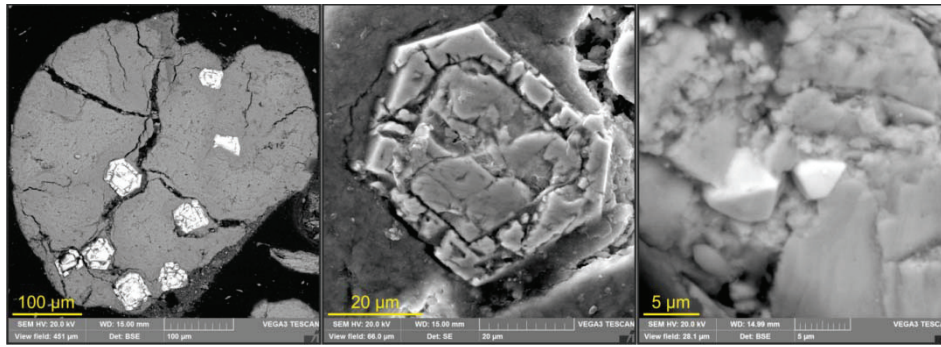


Рис. 8. СЭМ-снимки минеральных включений идиоморфных кристаллов пирита в глаукоците

Fig. 8. SEM-images of euhedral pyrite crystals into glauconite

Таблица 2. Химический состав (вес. %) глаукоцита Варваринского месторождения по данным энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа

Table 2. Chemical composition (wt. %) of glauconite from Varvarinskoe deposit based on energy dispersive X-ray microanalysis

Проба Sample	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃ (total)	Сумма Total
V4	3,81	7,3	54,89	–	–	8,89	0,33	25,27	100,5
	3,91	6,86	55,24	0,36	–	8,45	0,29	24,7	99,8
	3,69	6,78	53,62	–	0,45	7,69	0,24	24,51	96,98
	3,65	5,24	50,98	–	–	7,45	0,29	23,93	91,55
	4,26	5,29	51,36	–	–	8,25	0,35	23,23	92,74
	3,63	5,91	50,7	–	0,34	7,65	0,35	23,83	92,41
	3,51	6,46	50,59	–	–	7,76	0,3	22,73	91,35
	3,82	6,64	51,48	–	–	7,78	0,26	21,87	91,85
	3,77	6,74	51,94	–	–	8,15	0,24	22,98	93,82
	3,6	6,36	50,71	–	0,35	7,65	0,21	22,98	91,86
	3,63	5,67	51,23	–	–	8,06	0,31	23,52	92,42
	3,26	5,46	49,61	0,33	0,32	7,01	0,22	23,86	90,07
	3,9	5,43	51,26	–	–	7,75	–	23,64	91,98
	4,02	5,42	52,81	0,42	–	8	0,27	24,36	95,29
	4,13	7,31	50,77	0,5	0,35	6,73	0,26	19,36	89,41
3,26	5,98	50,89	–	–	7,45	0,34	24,81	92,73	
V6	4,11	5,99	53,07	–	–	8,27	0,36	23,68	95,46
	4,33	4,82	55,99	–	–	8,61	0,42	26,85	101,01
	3,55	5,8	51,77	–	–	7,76	0,48	25,53	94,9
	3,7	5,78	53,1	–	–	7,35	0,56	25,41	95,9
	3,86	5,11	52,4	–	–	8,07	0,31	25,74	95,48
	3,45	6,33	50,14	–	–	7,55	0,42	24,11	92
	4,26	6,18	55,39	0,5	–	7,82	0,5	23,58	98,24
	3,59	6,11	52,2	–	–	7,74	0,43	24,73	94,79
	3,5	5,38	52,76	0,37	–	6,91	0,55	25,38	94,86
	3,8	6,07	52,72	0,36	–	8,21	0,33	24,74	96,22
	3,29	5,68	52,15	0,61	–	7,19	0,49	25,16	94,57
	4,22	3,9	53,54	–	–	8,46	0,31	25,1	95,53
	3,91	7,06	53,94	–	–	7,66	0,47	22,68	95,72
	4,29	7,12	52,97	0,3	–	8,15	0,43	21,04	94,3
	3,71	5,19	52,73	–	–	7,83	0,46	25,52	95,44
3,46	4,53	50,57	0,31	–	7,08	0,51	25,79	92,26	
4,91	6,28	55,87	–	–	8,75	0,25	22,99	99,04	
3,58	5,29	50,88	1,18	–	7,32	0,52	26,18	94,94	
4	5,5	53,63	–	–	8,34	–	25,14	96,6	
Среднее average	3,81	5,91	52,40	0,48	0,36	7,82	0,37	24,14	–
Минимум minimum	3,26	3,90	49,61	0,30	0,32	6,73	0,21	19,36	–
Максимум maximum	4,91	7,31	55,99	1,18	0,45	8,89	0,56	26,85	–

кристаллов пентагондодекаэдрического габитуса, мелких 2...6 мкм единичных кристаллов октаэдрического габитуса, и реже в форме фрамбондов размером до 5 мкм. Барит отмечается в виде ксеноморфных кристаллов размером до 2,7 мкм. В срезе зёрен глаукоцита практически во всех случаях микрорешения пирита и барита фиксируются в микротрещинах (рис. 8).

Фосфат редкоземельных элементов характеризуется следующим составом (%): P₂O₅ – 44,8...47,6, Ce₂O₃ – 27,2...31,8, La₂O₃ – 6,7...9,4, Nd₂O₃ – 5,9...7,1. Этот фосфат встречается в виде агрегатов и скоплений микросферолитов неправильной формы размером до 10 мкм. Такие минералы, как титанин, рутил, магнетит, монацит, фиксируются в единичных случаях и имеют вид обломков.

Инфракрасная спектроскопия (поглощения)

Инфракрасные спектры поглощения, снятые с глаукоцитовых монофракций (рис. 9) отражают специфические структурно-химические особенности минерала. Широкая полоса поглощения в диапазоне 3200...3700 см⁻¹ обусловлена колебаниями абсорбированной воды. Эта полоса осложнена пиком поглощения 3530 см⁻¹ и слабо проявленным поглощением при 3600 см⁻¹ (рис. 9), которые относятся к колебаниями молекул катион-ОН-катион, а именно Fe-ОН-Fe и Al-ОН-Al, соответственно [2, 3, 52]. Полоса при 2360 см⁻¹, вероятно, связана с органическими примесями. Слабая полоса поглощения с пиком 1630 см⁻¹ отражает наличие смектитовых слоев [53]. Пики поглощения в интервале 600...1100 см⁻¹ (рис. 9) обусловлены деформационными колебаниями ОН-группы, а также Si-O-Si (для 1070, 960 см⁻¹). В этом диапазоне с полосами 810 и 670 см⁻¹ связаны колебания Fe³⁺-ОН-Fe³⁺ и Fe³⁺-ОН-Mg, соответственно [40, 54]. Пики поглощения в интервале 400...600 см⁻¹ отражают колебания Si-O-Si.

Термогравиметрический анализ

Кривые ТГА и ДТА анализов (рис. 10) характеризуются следующими основными областями. Первая область 0...200 °С связана с первоначальной дегидратацией глаукоцита, то есть выделением адсорбированной влаги, содержание которой соот-

ветствует потере веса на 3,46 %. Вторая область 200...400 °С отражает разложение органического вещества при потере веса 4,28 % от исходной массы образца. Третья область 200...642 °С с двумя максимумами при 422,8 и 499,3 °С обусловлена выделением кристаллизационной воды, количество которой соответствует потере массы 7,12 % от массы образца вначале дегидроксиляции (200 °С).

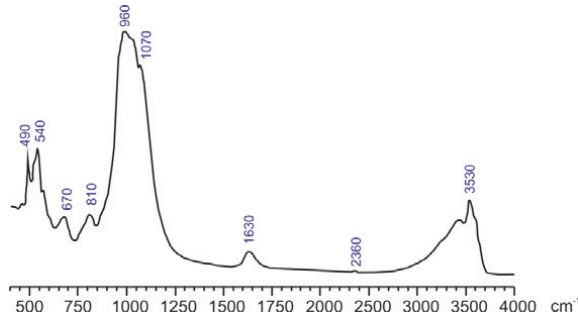


Рис. 9. ИК-спектр глауконита

Fig. 9. IR spectra of glauconite

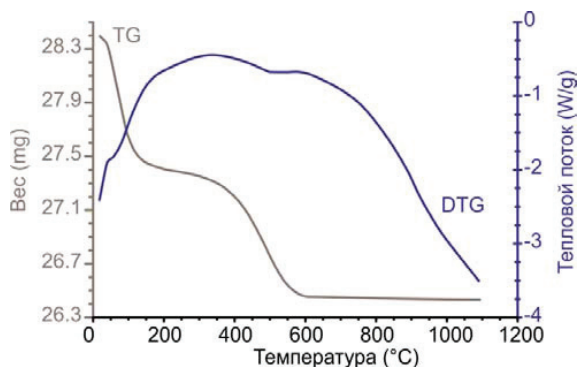


Рис. 10. Кривая потери веса (ТГ) и дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТА)

Fig. 10. Thermo-gravimetric (TG) and differential thermogravimetric (DTG) curves

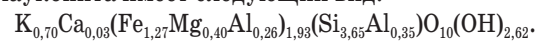
Обсуждение результатов

Тектурные особенности и минеральный состав изучаемых пород свидетельствуют об их образовании в условиях активного привноса терригенного материала (кварцевых обломков). Ранний диагенез осадков отразился в образовании глауконита, кремнистого цементирующего материала и фрамбонидов пирита. Распределение размеров фрамбонидов пирита (рис. 5, b) свидетельствует о субкислородной и даже анаэробной геохимической среде морского осадка [46, 47, 49, 50]. Субкислородная обстановка, наличие разлагающегося органического вещества и, как следствие, высвобождение сульфид-иона, который взаимодействовал с Fe^{2+} , способствовали образованию фрамбонидов пирита среди илистого осадка, вплоть до агрегации в относительно крупные идиоморфные кристаллы. Морфология глауконита свидетельствует о формировании по органическому субстрату, а именно фекальным частицам (рис. 6, a) и остат-

кам планктона (рис. 6, b). Гладкая поверхность гранул, отсутствие явного преобладания трещин и обломков зёрен, степень зрелости и отсутствие вторичных изменений отражают *in situ* (автохтонную или аутигенную) [5, 10] природу глауконита. Неясная косая слоистость пород, высокая доля терригенного материала и в то же время присутствие аутигенных минералов (глауконит, пирит, сидерит, кремнистый цемент) указывают на прибрежные фациальные условия осадкообразования вблизи источника сноса, вероятно, вблизи палеоэстуарий. Как известно, в общей геохронологической повестке верхнемеловой период на территории Торгайского пролива и Западно-Сибирского моря характеризуется как время широкого развития моря (трансгрессии), химического выветривания и расширения субкислородных или анаэробных придонных морских вод, что является благоприятным режимом для аутигенного минералообразования.

Изученные песчаники и пески эгинсайской свиты, несмотря на невысокую долю глауконита (до 9,4 %), могут служить источником для получения глауконитового концентрата как продукта разнопланового применения. При использовании простейших способов обогащения (ситование и электромагнитная сепарация) следует ожидать выход ликвидного продукта. Преобладающий в составе пород терригенный кварц, вероятно, будет отделяться от глауконита при электромагнитной сепарации, что позволит получить минеральный концентрат в магнитной фракции. Подобным образом в данной работе были выделены глауконитовые мономинеральные фракции для детальных минералого-геохимических исследований.

Изученный глауконит по степени зрелости [5] относится к зрелой («evolved») и даже высоко зрелой («highly evolved») разновидностям. Это подтверждается высокой концентрацией K_2O (6,73...8,89 %) (рис. 11, табл. 2), отношением между слоевым зарядом к четверти тетраэдрического заряда и степенью железистости (рис. 11, b), пиком основного базального отражения 10,3 Å (рис. 7), преимущественно зеленой окраской зёрен. Усредненная кристаллохимическая формула глауконита имеет следующий вид:



Высокая степень зрелости свидетельствует о формировании глауконита в стабильных диагенетических условиях в течении 10^5 ... 10^6 лет, а также относительно низкой доле (менее 10 %) смектитовых слоёв в структуре минерала. Отношение K_2O к $Fe_2O_{3(total)}$ в составе минерала (рис. 11, a) отражает механизм образования по модели «озеленения» («verdissement theory»), согласно которой по средствам химической диффузии происходит вхождение калия в межслоевые промежутки исходного смектита [5, 10, 14]. Эта модель также подтверждается отношением слоевых и тетраэдрических зарядов к степени железистости (рис. 11, b), согласно уже выявленным тенденциям [7, 55].

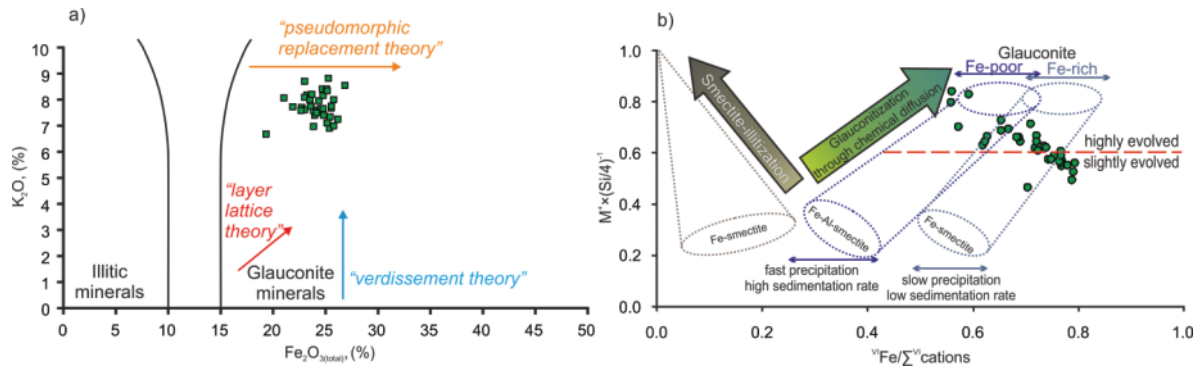


Рис. 11. (а) Диаграмма отношения K_2O и $Fe_2O_{3(total)}$ в глауконитах и (б) диаграмма отношения суммарного межслоевого заряда к $1/4$ ф.е. кремния и отношения ф.е. железа к сумме октаэдрических катионов, согласно [7] с дополнениями от [56]

Fig. 11. (a) relationship between K_2O and $Fe_2O_{3(total)}$ in glauconites and (b) compositional domains of glauconite plotted in the $M^n \times (Si/4)^{-1}$ vs. $^{VI}Fe_{(total)}/\Sigma^{VI} cations$ diagram according to [7] as supplemented [56]

Наличие как идиоморфных кристаллов, так и фрамбонидов пирита, а также кристаллов барита внутри глауконитовых гранул свидетельствует о протекании процессов минералообразования на микроминеральном уровне. Приуроченность пирита и барита к микротрещинам вероятней всего указывает на химическую диффузию между осадком (поровой водой) и глауконитовым зёрном. Этот факт подтверждает, что химическая диффузия является важнейшим механизмом при формировании глауконита в изучаемом разрезе. При этом диффузия протекает не только в системе преобразования смектит–глауконит, но и параллельно с процессом глауконитизации [9, 13], что приводит к минеральному новообразованию сульфидов железа (пирит) и сульфата бария (барит) внутри глауконита. Разложение органического субстрата в процессе роста глауконита приводит к высвобождению H_2S^- и SO_4^{2-} , которые вступают в реакцию с катионами Fe^{2+} и Ba^{2+} , поступающими из поровых вод. Источником бария, вероятно, служит морская вода [57–60]. В ранних работах авторов уже описывались подобные минеральные микровключения (в том числе и фосфата РЗЭ) в верхнемеловых глауконитах юго-восточной части Западной Сибири [61].

Результаты инфракрасной спектроскопии (рис. 9) отражают 2:1 диоктаэдрическую структуру глауконита, в котором октаэдрические катионные позиции заполнены преимущественно железом и магнием, тетраэдрические – кремнием и алюминием. При этом ИК-полосы поглощения в диапазоне 1630 см^{-1} подтверждают наличие смектитовых слоев. По данным термического анализа (рис. 10) среднее содержанием адсорбционной и кристаллизационной воды составляет 3,46 и 7,12 %, соответственно, что учитывалось при расчете кристаллохимической формулы глауконита.

Структурно-химическая характеристика изученного глауконита позволяют считать его потенциальным полифункциональным продуктом для разнопланового хозяйственного использования. Высокие зрелость и содержание K_2O (до 8,83 %) являются положительной характеристикой для

использования глауконита в качестве нетрадиционного калийного минерального удобрения. Наличие смектитовых слоев и мелкий размер глауконитовых зёрен служит благоприятными свойствами для рассматривания его в качестве сорбента. Концентрирование глауконита среди кварцевых песчаников и песков позволит получать минеральный концентрат с использованием простейших методов обогащения [28, 34], что является выгодной технологической характеристикой.

Выводы

В результате проведенного комплекса детальных исследований глауконита из верхнемеловых пород Варваринского месторождения были получены следующие основные выводы.

1. Формирование глауконит-кварцевых песчаников и песков происходило в прибрежных фациальных условиях вблизи источника привноса терригенного материала в субкислородной и даже анаэробной среде морского осадка, что отразилось в аутигенном минералообразовании глауконита, фрамбонидов пирита и кремнистого цемента. Содержание глауконита в изученных породах составляет 9,2...9,4 %, остальное приходится главным образом на терригенный кварц (82,6...86,8 %).
2. Глауконит характеризуется следующим составом (%): K_2O – 6,73...8,89, SiO_2 – 49,61...55,99, $Fe_2O_{3(total)}$ – 19,36...26,85, MgO – 3,26...4,91, Al_2O_3 – 3,90...7,31. По данным термического анализа общее содержание адсорбционной и кристаллизационной воды составляет 3,46 и 7,12 %, соответственно. В структуре глауконита тетраэдрические катионы представлены Si и Al, октаэдрические – Fe, Mg, Al, межслоевые позиции заселены главным образом K и незначительным содержанием Ca в смектитовых слоях. Наличие смектитовых слоев подтверждается ИК-полосой поглощения в диапазоне 1630 см^{-1} .
3. По степени зрелости глауконит относится к зрелой и высоко зрелой разновидности, что свидетельствует о его медленном росте в течении

$10^5 \dots 10^6$ лет в системе поровая вода – осадок и количестве смектитовых слоев в структуре минерала менее 10 %. Глауконит имеет *in situ* природу (автохтонный или аутигенный), что подтверждается его хорошей сохранностью, высокой зрелостью и отсутствием следов выветривания и вторичного изменения. Процесс глауконитизации протекал по органическому субстрату (фекальным частицам и остаткам планктона) согласно модели «озеленения» за счет химической диффузии и преобразования исходного железистого и железо-алюминиевого смектита, о

чем свидетельствует структурная и кристаллохимическая характеристика глауконита.

4. Структурно-химическая характеристика изученного глауконита свидетельствует о возможности его разнопланового использования как полифункционального продукта. Концентрирование глауконита среди кварцевых песчаников и песков позволяет ожидать выход ликвидного минерального концентрата при электромагнитной сепарации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 17-77-10042).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association International pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 (Clays and Clay Minerals) / S. Guggenheim, J.M. Adams, D.C. Bain, F. Bergaya, M.F. Brigatti, V.A. Drits, M.L.L. Formoso, E. Galan, T. Kogure, H. Stanjek // *Clays and Clay Minerals*. – 2007. – V. 55 (6). – P. 761–772.
2. Nature of the structural and crystal-chemical heterogeneity of the Mg-rich glauconite (Riphean, Anabar Uplift) / V.A. Drits, T.A. Ivanovskaya, B.A. Sakharov, B.B. Zvyagina, A. Derkowski, N.V. Gor'kova, E.V. Pokrovskaya, A.T. Savichev, T.S. Zaitseva // *Lithology and Mineral Resources*. – 2010. – V. 45 (6). – P. 555–576.
3. Drits V.A. Isomorphous Cation Distribution in Celadonites, Glauconites and Fe-illites Determined by Infrared, Mössbauer and EXAFS Spectroscopies // *Clay Minerals*. – 1997. – V. 32 (2). – P. 153–179.
4. McRae S.G. Glauconite // *Earth-Science Reviews*. – 1972. – V. 8 (4). – P. 397–440.
5. Odin G.S., Matter A. De glauconiarum origine // *Sedimentology*. – 1981. – V. 28 – P. 611–641.
6. Николаева И.В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. – Новосибирск: Наука, 1977. – 323 с.
7. Meunier A., El Albani A. The glauconite-Fe-illite-Fe-smectite problem: a critical review // *Terra Nova*. – 2007. – V. 19 (2). – P. 95–104.
8. Origin, Depositional Setting and Stratigraphic Implications of Palaeogene Glauconite of Kutch / S.L. Chatteraj, S. Banerjee, P.K. Saraswati, U. Bansal // *Special publication of the geological society of India*. – 2016. – V. 6. – P. 75–88.
9. Baldermann A., Grathoff G.H., Nickel C. Micromilieu-controlled glauconitization in fecal pellets at Oker (Central Germany) // *Clay Minerals*. – 2012. – V. 47 (4). – P. 513–538.
10. Amorosi A. Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences // *Journal of Sedimentary Research B: Stratigraphy & Global Studies*. – 1995. – V. B65 (4). – P. 419–425.
11. Odin G.S. Significance of Green Particles (Glaucony, Berthierine, Chlorite) in Arenites // *Provenance of Arenites* / ed. by G.G. Zufu. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1985. – P. 279–307.
12. Banerjee S., Bansal U., Thorat A.V. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition // *Journal of Palaeogeography*. – 2016. – V. 5 (1). – P. 43–71.
13. The rate and mechanism of deep-sea glauconite formation at the Ivory Coast-Ghana Marginal Ridge / A. Baldermann, L.N. Warr, G.H. Grathoff, M. Dietzel // *Clays and Clay Minerals*. – 2013. – V. 61 (3). – P. 258–276.
14. Amorosi A. The occurrence of glaucony in the stratigraphic record: Distribution patterns and sequence-stratigraphic significance // *Rendiconti Online Societa Geologica Italiana*. – 2012. – V. 20. – P. 1–6.
15. The potential of glauconitic sandstone as a potassium fertilizer for olive plants / E. Karimi, A. Abdolzadeh, H.R. Sadeghipour, A. Aminei // *Archives of Agronomy and Soil Science*. – 2012. – V. 58 (9). – P. 983–993.
16. Franzosi C., Castro L.N., Celeda A.M. Technical Evaluation of Glauconies as Alternative Potassium Fertilizer from the Salamanca Formation, Patagonia, Southwest Argentina // *Natural Resources Research*. – 2014. – V. 23 (3). – P. 311–320.
17. Returning land contaminated as a result of radiation accidents to farming use / A.V. Voronina, M.O. Blinova, V.S. Semenishchev, D.K. Gupta // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2015. – V. 144. – P. 103–112.
18. Thermal and chemical solubilization of verdetite for use as potassium fertilizer / W.O. Santos, E.M. Mattiello, L.M. da Costa, W.A.P. Abrahão, R.F. de Novais, R.B. Cantarutti // *International Journal of Mineral Processing*. – 2015. – V. 140. – P. 72–78.
19. Calculation of the dynamic sorbent capacity in the presence of two sorbates / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, M.N. Esina, A.A. Uryadnikov, N.V. Shel // *Journal of Water Process Engineering*. – 2017. – V. 20. – P. 180–186.
20. Physico-chemical treatment of glauconitic sandstone to recover potash and magnetite / S. Shekhar, D. Mishra, A. Agrawal, K.K. Sahu // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 147. – P. 681–693.
21. Amorosi A. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research // *Sedimentary Geology*. – 1997. – V. 109 (1–2). – P. 135–153.
22. Wohlwend S., Hart M., Weissert H. Ocean current intensification during the Cretaceous oceanic anoxic event 2 – evidence from the northern Tethys // *Terra Nova*. – 2015. – V. 27 (2). – P. 147–155.
23. Николаева И.В. Минералогия и геохимия глауконита. – Новосибирск: СО РАН СССР, 1981. – 121 с.
24. Substantial iron sequestration during green-clay authigenesis in modern deep-sea sediments / A. Baldermann, L.N. Warr, I. Letofsky-Papst, V. Mavromatis // *Nature Geoscience*. – 2015. – V. 8 (11). – P. 885–889.
25. Distinctive compositional characteristics and evolutionary trend of Precambrian glaucony: Example from Bhalukona Formation, Chhattisgarh basin, India / S. Banerjee, S. Mondal, P.P. Chakraborty, S.S. Meena // *Precambrian Research*. – 2015. – V. 271. – P. 33–48.
26. The distinctive compositional evolution of glauconite in the Cretaceous Ukra Hill Member (Kutch basin, India) and its implications / U. Bansal, S. Banerjee, K. Pande, A. Arora, S.S. Meena // *Marine and Petroleum Geology*. – 2017. – V. 82. – P. 97–117.
27. Bornhold B.D., Giresse P. Glauconitic sediments on the continental shelf off Vancouver Island, British Columbia, Canada // *Journal of Sedimentary Petrology*. – 1985. – V. 55 (5). – P. 653–664.
28. Characterization and Exploitation of El-Gedida High-Mn Iron Ore, El-Bahariya Oasis, Western Desert, Egypt / G. El-Habaak, M.S. Askalany, M.G. Farghaly, M.S. Abdel-Hakeem // *American Journal of Energy Engineering*. – 2016. – V. 4 (4). – P. 34–39.

29. Glauconite from Paleogene volcano-terrigenous rocks in Western Kamchatka / A.R. Geptner, T.A. Ivanovskaya, E.V. Pokrovskaya, N.P. Kuralenko // *Lithology and Mineral Resources*. – 2008. – V. 43 (3). – P. 228–249.
30. Structure of the carbon isotope excursion in a high-resolution lacustrine Paleocene–Eocene Thermal Maximum record from central China / Z. Chen, X. Wang, J. Hu, S. Yang, M. Zhu, X. Dong, Z. Tang, P. Peng, Z. Ding // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2014. – V. 408 – P. 331–340.
31. Левченко Е.Н., Тигунов Л.П. Глауконит России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы. – М.: ВИМС, 2011. – 65 с.
32. Castro L., Tourn S. Direct Application of Phosphate Rocks and Glauconite as Alternative Sources of Fertilizer in Argentina // *Exploration and Mining Geology*. – 2003. – V. 12 (1–4). – P. 71–78.
33. Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock / W.O. Santos, E.M. Mattiello, L. Vergutz, R.F. Costa // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. – 2016. – V. 179 (4). – P. 547–556.
34. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer / M. Rudmin, S. Banerjee, A. Mazurov, B. Makarov, D. Martemyanov // *Applied Clay Science*. – 2017. – V. 150. – P. 225–233.
35. Hao O.J., Tsai C.M., Huang C.P. The removal of metals and ammonium by natural glauconite // *Environment International*. – 1987. – V. 13 (2). – P. 203–212.
36. The study of selectivity of caesium sorption by a natural and surface-modified glauconite in presence of potassium and ammonium ions / V.S. Semenishchev, V.G. Ryabukhina, A.V. Voronina, M.A. Mashkovtsev, A.F. Nikiforov // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2015. – V. 309 (2). – P. 583–588.
37. Synthesis, properties and antibacterial activity of the composites based on glauconite / S.B. Venig, R.K. Chernova, S.Y. Doronin, E.M. Soldatenko, E.I. Selifonova, V.G. Sergantov, A.M. Zaharevich, O.G. Shapoval // *BioNanoScience*. – 2017. – V. 7 (4). – P. 659–665.
38. Franus M., Bandura L. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by glauconite // *Fresenius Environmental Bulletin*. – 2014. – V. 23 (3A). – P. 825–839.
39. Ismael I.S., Kharbush S. Removing of As (V) from aqueous solution using natural and pretreated glauconite and halloysite // *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*. – 2013. – V. 8 (1). – P. 187–198.
40. Haaland M.M., Friesem D.E., Miller C.E., Henshilwood C.S. Heat-induced alteration of glauconitic minerals in the Middle Stone Age levels of Blombos Cave, South Africa: Implications for evaluating site structure and burning events // *Journal of Archaeological Science*. – 2017. – V. 86. – P. 81–100.
41. Environmental dynamics during the Paleocene–Eocene thermal maximum (PETM) in the northeastern Peri-Tethys revealed by high-resolution micropalaeontological and geochemical studies of a Caucasian key section / E. Shcherbinina, Y. Gavrillov, A. Iakovleva, B. Pokrovsky, O. Golovanova, G. Aleksandrova // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2016. – V. 456. – P. 60–81.
42. Akhmetiev M.A., Zaporozhets N.I. Paleogene events in Central Eurasia: their role in the flora and vegetation cover evolution, migration of phytochore boundaries, and climate changes // *Stratigraphy and Geological Correlation*. – 2014. – V. 22 (3). – P. 312–335.
43. Найдин Д.П. Торгайский пролив в системе меридионального соединения позднемеловых морей Северного полушария // *Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический*. – 2003. – Т. 7 (4). – С. 49–55.
44. Найдин Д.П. Разрез верхнего мела Кушмурун, Торгайский пролив // *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. – 2006. – Т. 4. – С. 3–9.
45. Ронов А.Б., Хаин В.Е., Балуховский А.Н. Атлас литолого-палеогеографических карт мира. Мезозой и кайнозой континентов и океанов / под ред. В.Л. Барсукова, Н.П. Лавёрова. – Л.: ВСЕГЕИ, 1989. – 89 с.
46. Redox conditions across the G–L boundary in South China: Evidence from pyrite morphology and sulfur isotopic compositions / H. Wei, X. Wei, Z. Qiu, H. Song, G. Shi // *Chemical Geology*. – 2016. – V. 440. – P. 1–14.
47. Episodic euxinia in the Changhsingian (late Permian) of South China: Evidence from framboidal pyrite and geochemical data / H. Wei, T.J. Algeo, H. Yu, J. Wang, C. Guo, G. Shi // *Sedimentary Geology*. – 2015. – V. 319. – P. 78–97.
48. Sawlowicz Z. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism // *Geologische Rundschau*. – 1993. – V. 82 (1). – P. 148–156.
49. Merinero R., Cárdenes V. Theoretical growth of framboidal and sunflower pyrite using the R-package frambgrowth // *Mineralogy and Petrology*. – 2017. – P. 1–13. DOI 10.1127/0935-1221/2009/0021-1956
50. Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – V. 60 (20). – P. 3897–3912.
51. Bond D.P.G., Wignall P.B. Pyrite framboid study of marine Permian-Triassic boundary sections: A complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction // *Bulletin of the Geological Society of America*. – 2010. – V. 122 (7–8). – P. 1265–1279.
52. Crystal-chemical regularities and identification criteria in fe-bearing k-dioctahedral micas 1m from X-Ray diffraction and infrared spectroscopy data / B.B. Zviagina, V.A. Drits, B.A. Sakharov, T.A. Ivanovskaya, O.V. Dorzhieva, D.K. McCarty // *Clays and Clay Minerals*. – 2017. – V. 65 (4). – P. 234–251.
53. Кристаллохимия и генезис глауконита из разреза «Меловатка» (сеноман, юго-восток Русской плиты) / Н.И. Афанасьева, С.О. Зорина, А.М. Губайдуллина, Н.И. Наумкина, Г.Г. Сучкова // *Литосфера*. – 2013. – Т. 2. – С. 65–75.
54. Odin G.S. Green marine clays: oolitic ironstone facies, verdine facies, glaucony facies and celadonite-bearing facies – a comparative study. – Amsterdam: Elsevier Science, 1988. – 445 p.
55. Baioumy H., Omran M., Fabritius T. Mineralogy, geochemistry and the origin of high-phosphorus oolitic iron ores of Aswan, Egypt // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – V. 80. – P. 185–199.
56. The role of Fe on the formation and diagenesis of interstratified glauconite-smectite and illite-smectite: A case study of Upper Cretaceous shallow-water carbonates / A. Baldermann, M. Dietzel, V. Mavromatis, F. Mittermayr, L.N. Warr, K. Wemmer // *Chemical Geology*. – 2017. – V. 453. – P. 21–34.
57. Griffith E.M., Paytan A. Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications // *Sedimentology*. – 2012. – V. 59 (6). – P. 1817–1835.
58. Paytan A., Moore W.S., Kastner M. Sedimentation rate as determined by ²²⁶Ra activity in marine barite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – V. 60 (22). – P. 4313–4319.
59. Bishop J.K.B. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter // *Nature*. – 1988. – V. 332 (6162). – P. 341–343.
60. Authigenic carbonate and barite mineralization in sediments of the Deryugin Basin (Sea of Okhotsk) / A.N. Derkachev, G. Bohrmann, J. Greinert, A.V. Mozherovsky // *Lithology and Mineral Resources*. – 2000. – V. 35 (6). – P. 504–519.
61. Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A. Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia // *Sedimentary Geology*. – 2017. – V. 355. – P. 20–30.

Поступила 10.01.2018.

Информация об авторах

Рудмин М.А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Мазуров А.К., доктор геолого-минералогических наук, первый проректор, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Капанов А.С., студент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Соктоев Б.Р., кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель отделения геологии Инженерной школы Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Буяков А.С., ассистент Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета; аспирант Национального исследовательского Томского государственного университета.

UDC 549.02: 553.08: 552.08: 552.14

GLAUCONITE FROM UPPER CRETACEOUS FORMATIONS OF VARVARINSKOE DEPOSIT (TURGAY DEPRESSION, NORTHERN KAZAKHSTAN)

Maxim A. Rudmin¹,
rudminma@tpu.ru

Aleksey K. Mazurov¹,
akm@tpu.ru

Ali S. Kapanov¹,
kapanov016@gmail.com

Bulat R. Soktoev¹,
bulat2670@mail.ru

Ales S. Buyakov^{1,2},
bulat2670@mail.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² National Research Tomsk State University,
36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Glauconite is the dioctahedral micaceous mineral with a high Fe content and structure of 2:1 layers linked by interlayer K cations. Wide distribution among marine sedimentary deposits and specific structural and chemical features of glauconites attract considerable attention of scientists both for paleogeographic reconstructions and for practical economical applications.

The main aim of the study is a detailed investigation of mineralogical and structural-chemical characteristics of glauconite from the Upper Cretaceous formations of the Varvarinskoe deposit to determine origin of glauconite and to obtain initial information about possibilities of its practical applications.

The methods: scanning electron microscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, X-ray fluorescence analysis, optical microscopy and petrographic analysis.

As a result of this investigation the following main conclusions were obtained. The formation of glauconite-quartz sandstones and sands occurred in coastal facies near the terrigenous input in dysoxic and anoxic conditions. The studied rocks mainly consist of glauconite (9,2...9,4 %) and terrigenous quartz (82,6...86,8 %). Glauconite is characterized by the following chemical composition (%): K₂O – 6,73...8,89, SiO₂ – 49,61...55,99, Fe₂O₃(total) – 19,36...26,85, MgO – 3,26...4,91, Al₂O₃ – 3,90...7,31. The total content of adsorption and crystallization water is 3,46 and 7,12 %, respectively, according to the thermal analysis. Glauconite is evolved and highly evolved by degree of maturity. Glauconite is in situ origin. The glauconitization proceeded along the organic substrate according to the «verdissement» model due to chemical diffusion and transformation of the initial ferrous and ferrous-aluminum smectite, as evidenced by the structural and crystallochemical characteristics of glauconite. The studied structural and chemical characteristics of glauconite of the Varvarinskoe deposit indicate the possibility of its practical applications.

Key words:

Glauconite, quartz sandstones, Upper Cretaceous, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, Varvarinskoe deposit, Turgay depression, Kazakhstan.

This study was supported by the Russian Science Foundation within the framework of the research project 17–77–10042.

REFERENCES

- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso M. L.L., Galan E., Kogure T., Stanjek H. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association International pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 (Clays and Clay Minerals). *Clays and Clay Minerals*, 2007, vol. 55 (6), pp. 761–772.
- Drits V.A., Ivanovskaya T.A., Sakharov B.A., Zvyagina B.B., Derkowski A., Gor'kova N.V., Pokrovskaya E.V., Savichev A.T., Zaitseva T.S. Nature of the structural and crystal-chemical heterogeneity of the Mg-rich glauconite (Riphean, Anabar Uplift). *Lithology and Mineral Resources*, 2010, vol. 45 (6), pp. 555–576.
- Drits V.A. Isomorphous Cation Distribution in Celadonites, Glauconites and Fe-illites Determined by Infrared, Mössbauer and EXAFS Spectroscopies. *Clay Minerals*, 1997, vol. 32 (2), pp. 153–179.
- McRae S.G. Glauconite. *Earth-Science Reviews*, 1972, vol. 8 (4), pp. 397–440.
- Odin G.S., Matter A. De glauconiarum origine. *Sedimentology*, 1981, vol. 28, pp. 611–641.
- Nikolaeva I. *Mineraly gruppy glaukonita v osadochnykh formatsiyakh* [Minerals of Glauconite Group in Sedimentary Formations]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1977. 319 p.
- Meunier A., El Albani A. The glauconite-Fe-illite-Fe-smectite problem: a critical review. *Terra Nova*, 2007, vol. 19 (2), pp. 95–104.
- Chattoraj S.L., Banerjee S., Saraswati P.K., Bansal U. Origin, Depositional Setting and Stratigraphic Implications of Palaeogene Glauconite of Kutch. *Special publication of the geological society of India*, 2016, vol. 6, pp. 75–88.

9. Baldernann A., Grathoff G.H., Nickel C. Micromilieu-controlled glauconitization in fecal pellets at Oker (Central Germany). *Clay Minerals*, 2012, vol. 47 (4), pp. 513–538.
10. Amorosi A. Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences. *Journal of Sedimentary Research B: Stratigraphy & Global Studies*, 1995, vol. 65, pp. 419–425.
11. Odin G.S. Significance of Green Particles (Glaucony, Berthierine, Chlorite) in Arenites. *Provenance of Arenites*. Ed. by G.G. Zuffa. Dordrecht, Springer Netherlands Publ., 1985. pp. 279–307.
12. Banerjee S., Bansal U., Thorat A.V. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition. *Journal of Palaeogeography*, 2016, vol. 5 (1), pp. 43–71.
13. Baldernann A., Warr L.N., Grathoff G.H., Dietzel M. The rate and mechanism of deep-sea glauconite formation at the Ivory Coast-Ghana Marginal Ridge. *Clays and Clay Minerals*, 2013, vol. 61 (3), pp. 258–276.
14. Amorosi A. The occurrence of glaucony in the stratigraphic record: Distribution patterns and sequence-stratigraphic significance. *Rendiconti Online Societa Geologica Italiana*, 2012, vol. 20, pp. 1–6.
15. Karimi E., Abdolzadeh A., Sadeghipour H.R., Aminei A. The potential of glauconitic sandstone as a potassium fertilizer for olive plants. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2012, vol. 58 (9), pp. 983–993.
16. Franzosi C., Castro L.N., Celeda A.M. Technical Evaluation of Glauconies as Alternative Potassium Fertilizer from the Salamanca Formation, Patagonia, Southwest Argentina. *Natural Resources Research*, 2014, vol. 23 (3), pp. 311–320.
17. Voronina A.V., Blinova M.O., Semenishchev V.S., Gupta D.K. Returning land contaminated as a result of radiation accidents to farming use. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2015, vol. 144, pp. 103–112.
18. Santos W.O., Mattiello E.M., da Costa L.M., Abrahão W.A.P., de Novais R.F., Cantarutti R.B. Thermal and chemical solubilization of verdeto for use as potassium fertilizer. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, vol. 140, pp. 72–78.
19. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Esina M.N., Uryadnikov A.A., Shel N.V. Calculation of the dynamic sorbent capacity in the presence of two sorbates. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, vol. 20, pp. 180–186.
20. Shekhar S., Mishra D., Agrawal A., Sahu K.K. Physico-chemical treatment of glauconitic sandstone to recover potash and magnetite. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 147, pp. 681–693.
21. Amorosi A. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research. *Sedimentary Geology*, 1997, vol. 109 (1–2), pp. 135–153.
22. Wohlwend S., Hart M., Weissert H. Ocean current intensification during the Cretaceous oceanic anoxic event 2 – evidence from the northern Tethys. *Terra Nova*, 2015, vol. 27 (2), pp. 147–155.
23. Nikolaeva I. *Mineralogiya i geokhimiya glaukonita* [Mineralogy and geochemistry of glauconite]. Novosibirsk, SA RAS USSR Press, 1981. 121 p.
24. Baldernann A., Warr L.N., Letofsky-Papst I., Mavromatis V. Substantial iron sequestration during green-clay authigenesis in modern deep-sea sediments. *Nature Geoscience*, 2015, vol. 8 (11), pp. 885–889.
25. Banerjee S., Mondal S., Chakraborty P.P., Meena S.S. Distinctive compositional characteristics and evolutionary trend of Precambrian glaucony: Example from Bhalukona Formation, Chhattisgarh basin, India. *Precambrian Research*, 2015, vol. 271, pp. 33–48.
26. Bansal U., Banerjee S., Pande K., Arora A., Meena S.S. The distinctive compositional evolution of glauconite in the Cretaceous Ukra Hill Member (Kutch basin, India) and its implications. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 82, pp. 97–117.
27. Bornhold B.D., Giresse pp. Glauconitic sediments on the continental shelf off Vancouver Island, British Columbia, Canada. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1985, vol. 55 (5), pp. 653–664.
28. El-Habaak G., Askalany M.S., Farghaly M.G., Abdel-Hakem M.S. Characterization and Exploitation of El-Gedida High-Mn Iron Ore, El-Bahariya Oasis, Western Desert, Egypt. *American Journal of Energy Engineering*, 2016, vol. 4 (4), pp. 34–39.
29. Geptner A.R., Ivanovskaya T.A., Pokrovskaya E.V., Kuralenko N.P. Glauconite from Paleogene volcano-terrigenous rocks in Western Kamchatka. *Lithology and Mineral Resources*, 2008, vol. 43 (3), pp. 228–249.
30. Chen Z., Wang X., Hu J., Yang S., Zhu M., Dong X., Tang Z., Peng P., Ding Z. Structure of the carbon isotope excursion in a high-resolution lacustrine Paleocene–Eocene Thermal Maximum record from central China. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, vol. 408, pp. 331–340.
31. Levchenko E., Tiginov L. *Glaukonit Rossii: sostoyanie, perspektivy osvoeniya i razvitiya mineralno-syrovoy bazy* [Glauconite of Russia: state, perspectives of exploitation and development of mineral resources]. Moscow, VIMS Publ., 2011. 65 p.
32. Castro L., Tourn S. Direct Application of Phosphate Rocks and Glauconite as Alternative Sources of Fertilizer in Argentina. *Exploration and Mining Geology*, 2003, vol. 12 (1–4), pp. 71–78.
33. Santos W.O., Mattiello E.M., Vergutz L., Costa R.F. Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2016, vol. 179 (4), pp. 547–556.
34. Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A., Makarov B., Martemyanov D. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 150, pp. 225–233.
35. Hao O.J., Tsai C.M., Huang C. pp. The removal of metals and ammonium by natural glauconite. *Environment International*, 1987, vol. 13 (2), pp. 203–212.
36. Semenishchev V.S., Ryabukhina V.G., Voronina A.V., Mashkovtsev M.A., Nikiforov A.F. The study of selectivity of cesium sorption by a natural and surface-modified glauconite in presence of potassium and ammonium ions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, vol. 309 (2), pp. 583–588.
37. Venig S.B., Chernova R.K., Doronin S.Y., Soldatenko E.M., Selifonova E.I., Sergantov V.G., Zaharevich A.M., Shapoval O.G. Synthesis, properties and antibacterial activity of the composites based on glauconite. *BioNanoScience*, 2017, vol. 7 (4), pp. 659–665.
38. Franus M., Bandura L. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by glauconite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2014, vol. 23 (3A), pp. 825–839.
39. Ismael I.S., Kharbush S. Removing of As (V) from aqueous solution using natural and pretreated glauconite and halloysite. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 2013, vol. 8 (1), pp. 187–198.
40. Haaland M.M., Friesem D.E., Miller C.E., Henshilwood C.S. Heat-induced alteration of glauconitic minerals in the Middle Stone Age levels of Blombos Cave, South Africa: Implications for evaluating site structure and burning events. *Journal of Archaeological Science*, 2017, vol. 86, pp. 81–100.
41. Shcherbinina E., Gavrilov Y., Iakovleva A., Pokrovsky B., Golovanova O., Aleksandrova G. Environmental dynamics during the Paleocene–Eocene thermal maximum (PETM) in the northeastern Peri-Tethys revealed by high-resolution micropalaeontological and geochemical studies of a Caucasian key section. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, vol. 456, pp. 60–81.
42. Akhmetiev M.A., Zaporozhets N.I. Paleogene events in Central Eurasia: Their role in the flora and vegetation cover evolution, migration of phytochore boundaries, and climate changes. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 2014, vol. 22 (3), pp. 312–335.

43. Naydin D.P. Turgai strait in the system of meridional connection of late cretaceous seas of northern hemisphere. *Bulletin of Moscow Society of Testers of Nature. Geological department*, 2003, vol. 7 (4), pp. 49–55. In Rus.
44. Naydin D.P. Section of the Upper Cretaceous Kushmurun, Turgai Strait. *Moscow University Geology Bulletin*, 2006, vol. 4, pp. 3–9. In Rus.
45. Ronov A.B., Khain V.E., Balukhovskiy A.N. *Atlas litologo-paleogeograficheskikh kart mira. Mezozoy i kaynozoy kontinentov i okeanov* [Atlas of lithologic-paleogeographic maps of the world. Mesozoic and Cenozoic continents and oceans]. Leningrad, VSEGEI Publ., 1989. 89 p.
46. Wei H., Wei X., Qiu Z., Song H., Shi G. Redox conditions across the G–L boundary in South China: Evidence from pyrite morphology and sulfur isotopic compositions. *Chemical Geology*, 2016, vol. 440, pp. 1–14.
47. Wei H., Algeo T.J., Yu H., Wang J., Guo C., Shi G. Episodic euxinia in the Changhsingian (late Permian) of South China: Evidence from framboidal pyrite and geochemical data. *Sedimentary Geology*, 2015, vol. 319, pp. 78–97.
48. Sawlowicz Z. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geologische Rundschau*, 1993, vol. 82 (1), pp. 148–156.
49. Merinero R., Cárdenes V. Theoretical growth of framboidal and sunflower pyrite using the R-package frambgrowth. *Mineralogy and Petrology*, 2017. pp. 1–13. DOI 10.1127/0935-1221/2009/0021-1956
50. Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60 (20), pp. 3897–3912.
51. Bond D.P.G., Wignall P.B. Pyrite framboid study of marine Permian-Triassic boundary sections: a complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction. *Bulletin of the Geological Society of America*, 2010, vol. 122 (7–8), pp. 1265–1279.
52. Zviagina B.B., Drits V.A., Sakharov B.A., Ivanovskaya T.A., Dorzhieva O.V., McCarty D.K. Crystal-chemical regularities and identification criteria in Fe-bearing k-dioctahedral micas 1m from X-Ray diffraction and infrared spectroscopy data. *Clays and Clay Minerals*, 2017, vol. 65 (4), pp. 234–251.
53. Afanasyeva N.I., Zorina S.O., Gubaydullina A.M., Naumkina N.I., Suchkova G.G. Crystal chemistry and genesis of glauconite from «Melovatka» section (Cenomanian, of South-Eastern Russian plate). *Lithosphere*, 2013, vol. 2, pp. 65–75. In Rus.
54. Odin G.S. *Green marine clays: oolitic ironstone facies, verdine facies, glaucony facies and celadonite-bearing facies – a comparative study*. Amsterdam, Elsevier Science Publ., 1988. 445 p.
55. Baioumy H., Omran M., Fabritius T. Mineralogy, geochemistry and the origin of high-phosphorus oolitic iron ores of Aswan, Egypt. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 80, pp. 185–199.
56. Baldermann A., Dietzel M., Mavromatis V., Mittermayr F., Warr L.N., Wemmer K. The role of Fe on the formation and diagenesis of interstratified glauconite-smectite and illite-smectite: A case study of Upper Cretaceous shallow-water carbonates. *Chemical Geology*, 2017, vol. 453, pp. 21–34.
57. Griffith E.M., Paytan A. Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. *Sedimentology*, 2012, vol. 59 (6), pp. 1817–1835.
58. Paytan A., Moore W.S., Kastner M. Sedimentation rate as determined by ²²⁶Ra activity in marine barite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60 (22), pp. 4313–4319.
59. Bishop J.K.B. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature*, 1988, vol. 332 (6162), pp. 341–343.
60. Derkachev A.N., Bohrmann G., Greinert J., Mozherovskiy A.V. Authigenic carbonate and barite mineralization in sediments of the Deryugin Basin (Sea of Okhotsk). *Lithology and Mineral Resources*, 2000, vol. 35 (6), pp. 504–519.
61. Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A. Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia. *Sedimentary Geology*, 2017, vol. 355, pp. 20–30.

Received: 10 January 2018.

Information about the authors

Maxim A. Rudmin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Aleksey K. Mazurov, Dr. Sc., first vice-rector, professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Ali S. Kapanov, student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Bulat R. Soktoev, Cand. Sc., assistant professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Ales S. Buyakov, assistant, National Research Tomsk Polytechnic University; postgraduate, National Research Tomsk State University.