

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛАУКОНИТА КАРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

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

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, yssimakova@geo.komisc.ru*

Южноуральское Каринское проявление глауконита находится на правом берегу р. Синары в 1 км к югу от д. Карино (Челябинская область). Продуктивная пластообразная залежь, сложенная морскими осадками фадюшинской свиты верхнего мела (кампан-маастрихт), представлена глинистыми глауконитовыми песчаниками зеленого, синевато-зеленого и буровато-зеленого цвета.

Кристаллохимические особенности глауконита Каринского месторождения были изучены с использованием данных микрозондовой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК и Мёссбауэровской спектроскопии.

Зерна глауконита имеют округлую или удлиненную веретенообразную типичную глобулярную форму (рис.1, а, b, с), размеры в среднем от 0.10 до 0.35 мм и зеленую, либо темно-зеленую окраску. Их поверхность нередко покрыта трещинами синерезиса

(рис.1, с, d). На электронно-микроскопических снимках можно видеть, что глауконит сложен произвольно ориентированными изометричными пластинками (рис.1, е, f). Подобная ламеллярная микроструктура зерен подтверждает «зрелую» природу глауконита.

Содержание оксидов элементов в глауконите (по данным микрозондового анализа) варьирует в следующих пределах:  $K_2O$  – от 4.60 до 8.69%;  $Fe_2O_3$  (общее) – от 14.67 до 21.74%;  $MgO$  – 4.07 до 6.27%;  $CaO$  – от 0.37 до 1.26%;  $Al_2O_3$  – 7.17 до 13.17%;  $SiO_2$  – от 47.86 до 59.58%.

На дифрактограммах глауконит диагностируется по серии базальных отражений 001 с межплоскостными расстояниями  $d/n \approx 10.0, 5.0$  (очень слабое),  $3.35 \text{ \AA}$ , а также по небазальным рефлексам ( $hkl$ ), наиболее интенсивные из которых:  $d/n \approx 4.53$  (020),  $2.59$  (130),  $2.40$  (13-2),  $1.510 \text{ \AA}$  (060). При насыщении образца зеленого глауконита этиленгликолем базальный рефлекс 001

Таблица 1. Декомпозиция ИК-спектра глауконита

Пик	$\nu_{\max}$ , $\text{cm}^{-1}$	FWHM, $\text{cm}^{-1}$	L/G	A, %	Мода
Характеристические частоты					
1	1121	113	0.0	4	$\nu < \text{Si-O-Si} >$
2	1077	74	0.0	19	$\nu < \text{Si-O-Si} >$
3	1026	48	0.4	10	$\nu < \text{Si-O-Si} >$
4	992	57	0.0	26	$\nu < \text{Si-O-Si} >$
5	957	46	1.2	7	$\nu < \text{Si-O-Si} >$
6	914	66	14	4	$\nu < \text{Si-O-Al} >$
7	818	83	0.0	2	$\delta [(\text{Mg})\text{Fe}^{3+}\text{OHFe}^{3+}]$
8	677	53	0.0	1	$\nu [\text{Fe}^{3+}-\text{O}]$
9	533	79	0.2	4	$\nu [\text{Al-O}] ?$
10	497	48	1.9	13	$\nu [\text{Mg-O}] ?$
11	460	24	0.3	4	$\delta < \text{Si-O-Si(Al)} >$
12	437	20	11	4	T
13	431	49	0.0	3	T
Валентные колебания OH-групп, связанные катионные пары					
<b>1</b>	<b>3534.4</b>	<b>50.4</b>	<b>0.0</b>	<b>25.7</b>	$\nu \text{ OH} - \text{Fe}^{3+}\text{OHFe}^{3+}$
2	3543.2	32.9	0.2	7.7	$\nu \text{ OH} - \text{MgOHFe}^{2+}$
3	3558.4	26.5	0.0	5.2	$\nu \text{ OH} - \text{MgOHFe}^{3+}, \text{AlOHFe}^{2+}$
4	3566.2	22.5	0.2	7.9	$\nu \text{ OH} - n\text{AlOHFe}^{3+}$
<b>5</b>	<b>3583.9</b>	<b>29.1</b>	<b>0.4</b>	<b>18.9</b>	$\nu \text{ OH} - \text{MgOHMg}$
6	3604.8	24.0	5.0	9.9	$\nu \text{ OH} - \text{AlOHMg}$
<b>7</b>	<b>3619.0</b>	<b>40.0</b>	<b>0.0</b>	<b>16.3</b>	$\nu \text{ OH} - \text{AlOHA1}$
<b>8</b>	<b>3647.3</b>	<b>42.8</b>	<b>0.6</b>	<b>8.4</b>	$\nu \text{ OH} - \text{AlOHA1}$

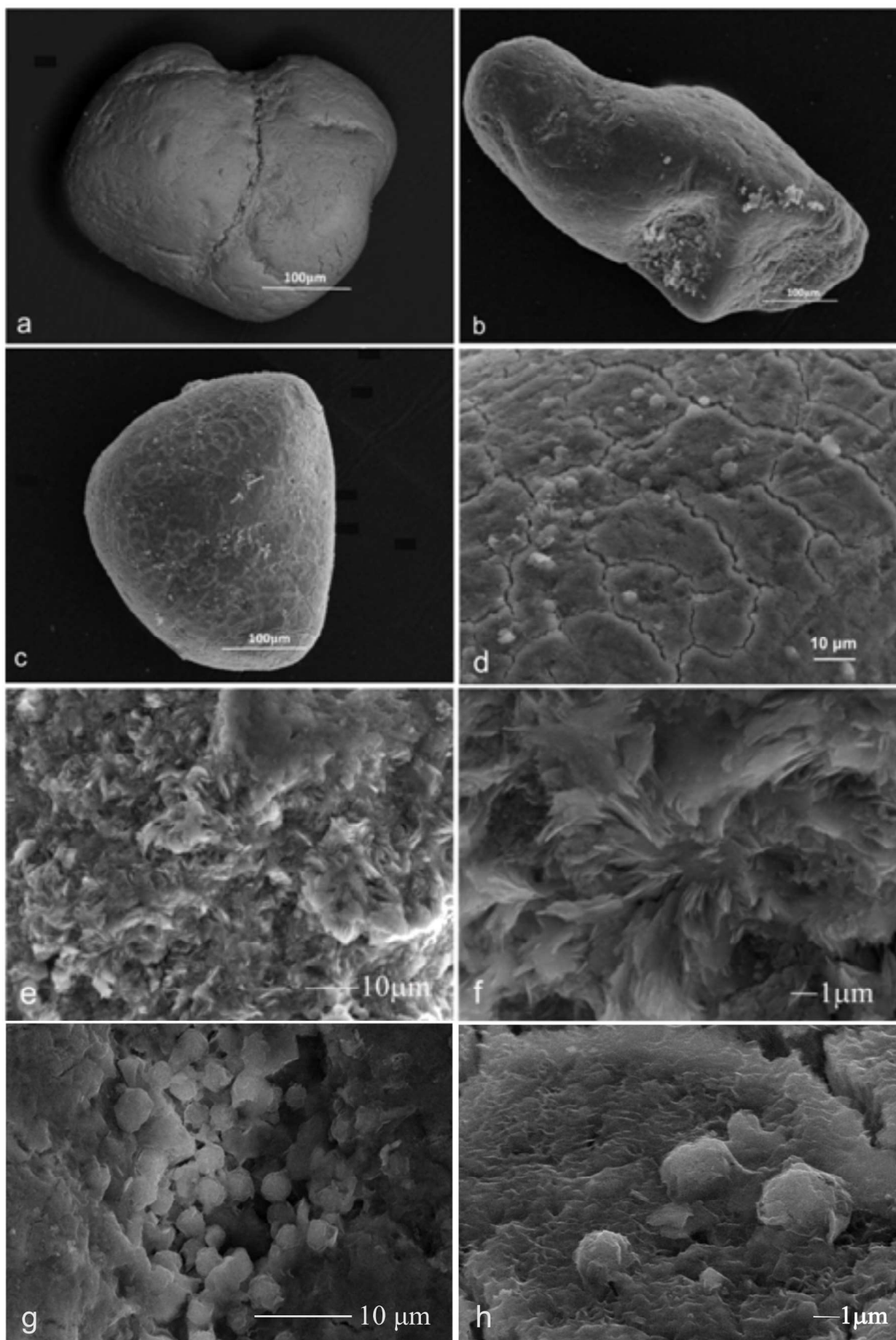


Рис. 1. СЭМ изображения зерен глауконита (а, б, с), микроструктуры их внешней (d) и внутренней поверхности, сложенной ламеллярными частицами (e, f), сферических образований на поверхности глауконитовых зерен (g, h)

Таблица 2. Параметры Мёссбауэровских спектров глауконита при 290 и 80 К и типы катионного окружения

Дублеты	T, К	IS, мм/с	QS, мм/с	A, %	G, мм/с	Типы катионного окружения
D1 Fe <sup>3+</sup>	290	0.354 <sub>2</sub>	0.238 <sub>3</sub>	29	0.33 <sub>1</sub>	<b>3Fe<sup>3+</sup>, 2MgFe<sup>2+</sup>, 2Fe<sup>3+</sup>Al, 2Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup></b>
	80	0.460 <sub>3</sub>	0.263 <sub>4</sub>	26	0.32 <sub>1</sub>	
D2 Fe <sup>3+</sup>	290	0.355 <sub>3</sub>	0.57 <sub>1</sub>	24	0.33 <sub>1</sub>	<b>2AlFe<sup>3+</sup>, 2MgFe<sup>3+</sup></b>
	80	0.460 <sub>4</sub>	0.58 <sub>2</sub>	23	0.34 <sub>1</sub>	
D3 Fe <sup>3+</sup>	290	0.38 <sub>1</sub>	0.82 <sub>1</sub>	37	0.67 <sub>2</sub>	<b>2MgAl, 2Fe<sup>3+</sup>Mg, AlMgFe<sup>2+</sup>, 2Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup></b>
	80	0.44 <sub>1</sub>	0.83 <sub>4</sub>	41	0.74 <sub>4</sub>	
D4 Fe <sup>2+</sup>	290	0.90 <sub>6</sub>	2.0 <sub>1</sub>	4	0.5 <sub>1</sub>	<b>2Fe<sup>3+</sup>Al, 3Mg, 2Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup></b>
	80	1.21 <sub>6</sub>	2.6 <sub>1</sub>	4	0.42 <sub>7</sub>	
D5 Fe <sup>2+</sup>	290	1.04 <sub>2</sub>	2.41 <sub>6</sub>	2	0.3 <sub>1</sub>	MgFe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> , 2Fe <sup>2+</sup> Al, <b>2MgFe<sup>3+</sup></b>
	80	1.36 <sub>2</sub>	2.67 <sub>3</sub>	2	0.21 <sub>4</sub>	
D6 Fe <sup>2+</sup>	290	1.19 <sub>2</sub>	2.72 <sub>2</sub>	4	0.31 <sub>3</sub>	<b>2MgFe<sup>3+</sup>, AlMgFe<sup>2+</sup>, 2Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup></b>
	80	1.32 <sub>7</sub>	3.01 <sub>4</sub>	4	0.33 <sub>5</sub>	

с межплоскостным расстоянием  $d/n \approx 10.0 \text{ \AA}$  делится на два менее интенсивных отражения с  $d/n = 10.27$  и  $9.88 \text{ \AA}$  соответственно, что свидетельствует о присутствии в образце двух фаз: слюдистой (глауконитовой) и смешанослойной глауконит/сметитовой с содержанием разбухающей компоненты 10-15 %. В области 060 на дифрактограмме неориентированных образцов отмечается рефлекс с  $d_{060} = 1.511 \text{ \AA}$  ( $b = 9.066 \text{ \AA}$ ), характерный для типичного глауконита.

Анализ ИК-поглощения в области валентных колебаний OH-групп показал, что в глауконитовых зернах присутствуют связанные OH-группами катионные пары R<sup>3+</sup>-R<sup>3+</sup> (Al-Al, Al-Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup>), R<sup>2+</sup>-R<sup>3+</sup> (Al-Mg, Al-Fe<sup>2+</sup>, Mg-Fe<sup>3+</sup>) и R<sup>2+</sup>-R<sup>2+</sup> (Mg-Mg, Mg-Fe<sup>2+</sup>) в пропорции 3.9:1:1.8, рассчитанной по суммарным интенсивностям соответствующих интегральных интенсивностей индивидуальных OH-полос (табл. 1).

Наиболее высокие значения интегрального поглощения отмечены у полос Fe<sup>3+</sup>OHFe<sup>3+</sup>, AlOHAl, MgOHMg,

то есть однородных моновалентных катионных пар. Степень окисления железа по данным ИКС очень высокая –  $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.89 - 0.82$  ( $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.12 - 0.22$ ).

Результаты Мёссбауэровской спектроскопии (табл.2, выделенные комбинации) хорошо согласуются с результатами ИК-определения наборов катионных пар, координирующих октаэдрические OH-группы. Полученные значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.885$  (290 К), 0.895 (80 К) или  $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.13$  (290 К), 0.12 (80 К) соответствуют аналогичным значениям, рассчитанным из ИК-спектров OH-групп при отнесении полосы поглощения 3 в табл.1 с максимумом 3558 см<sup>-1</sup> к MgOHFe<sup>3+</sup>.

Кристаллохимические формулы минералов были рассчитаны на основании результатов микронзондового анализа, они приведены в таблице 3 в формульных единицах (ф.е.) с учетом степени окисления железа по данным Мёссбауэровской спектроскопии и катионного состава по данным ИКС. Преобладающим

Таблица 3. Кристаллохимические формулы глауконита (ф. е.)

№ обр.	Катионы										Fe <sub>i</sub>
	тетраэдрические		октаэдрические					межслоевые			
	Si	<sup>IV</sup> Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	<sup>VI</sup> Al	Mg	Σ	Ca	K	Na	
1	3.75	0.25	0.71	0.09	0.71	0.59	2.10	0.05	0.48	0.06	0.50
2	3.76	0.24	0.65	0.08	0.76	0.59	2.08	0.06	0.38	0.17	0.46
3	3.77	0.23	0.94	0.12	0.40	0.57	2.02	0.06	0.70	0.02	0.70
4	3.66	0.34	1.08	0.13	0.30	0.52	2.04	0.04	0.76	0.04	0.78
5	3.77	0.23	0.75	0.09	0.73	0.47	2.05	0.09	0.47	–	0.51
6	3.61	0.39	1.00	0.13	0.46	0.41	2.01	0.08	0.76	–	0.68
7	3.56	0.44	1.06	0.13	0.39	0.49	2.07	0.05	0.74	–	0.73
8	3.85	0.15	0.68	0.09	0.83	0.42	2.02	0.06	0.46	0.01	0.45
9	3.80	0.20	0.71	0.09	0.71	0.60	2.11	0.09	0.39	–	0.50
10	3.77	0.23	0.83	0.10	0.61	0.50	2.04	0.08	0.48	0.07	0.59
11	3.75	0.25	0.96	0.12	0.42	0.55	2.04	0.03	0.74	–	0.70

катионом октаэдрической сетки минерала является  $^{VI}Fe^{3+}$  (0.72–1.18 ф.е.), содержание октаэдрического Al меняется в пределах 0.30–0.83 ф.е. Степень железистости (Fe–индекс)  $Fe_i = ^{VI}Fe^{3+}/(^{VI}Fe^{3+} + ^{VI}Al^{3+})$ , варьирует от 0.46 до 0.78, а содержание межслоевого калия колеблется от 0.35 до 0.75 ф.е.

Интересной особенностью глауконитовых глобул Каринского месторождения являются рассеянные по их поверхности зерна размером 1–3 микрона (рис. 1g, h), отличающиеся под электронным микроскопом более светлым контрастом, сложенные произвольно-ориентированными изометричными пластинками, так же, как и основная масса глауконита, но имеющие несколько другой химический состав. По сравнению с глауконитовыми зёрнами в них существенно ниже содержание Fe, Al, Mg, K, и выше Si, минерал предположительно соответствует

иллит/сметитовой фазе с преобладанием смектита и низким слоевым зарядом.

**Выводы.** Глауконит Каринского месторождения характеризуется относительно высоким содержанием K, Fe, Mg. Наблюдается прямая корреляция между содержанием суммарного железа и калия.

По данным Мёссбауэровской спектроскопии  $Fe^{2+}$  занимает не более 10 % от общего содержания железа в глауконите.

Изученный нами минерал соответствует по кристаллохимическому составу «зрелому» глаукониту, формировавшемуся при медленном созревании глауконитовых зёрен с постепенным увеличением слюдистых слоев в структуре. Глауконит содержит в своей структуре небольшое (10–15%) количество разбухающих слоев. Можно предположить, что смектит являлся «прекурсором» при образовании глауконита.