

328

И. В. НИКОЛАЕВА

**МИНЕРАЛЫ
ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА
В ОСАДОЧНЫХ
ФОРМАЦИЯХ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
Выпуск 328

И. В. НИКОЛАЕВА

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА В ОСАДОЧНЫХ ФОРМАЦИЯХ

Ответственный редактор академик А. Л. Яшин

*Васильев
с глубоким
интересом
с искренней
благодарностью
и живостью
напомнил
за терпеливую
работу и
помощники
Август
Даргой
Михонова
Муравьевой*

2. XI. 77г.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск • 1977

В монографии на основе статистической обработки анализов на ЭВМ рассматриваются минералогическая классификация глауконитов, их кристаллохимические особенности, соотношения химического состава и физических свойств. Выводятся некоторые общие кристаллохимические особенности «идеальных» минералов группы глауконита. Выявляются условия образования глауконита в морях разного возраста, закономерности изменения его в процессах седиментации, диагенеза, гипергенеза и катагенеза, возможности использования этих минералов как индикаторов солёности морской воды, осадочных полезных ископаемых и изотопного возраста. Приводятся химические анализы минералов.

Книга представляет интерес для литологов, минералогов, геохимиков и может служить справочником по минералам группы глауконита.

Глауконит образуется в самом поверхностном слое донных морских осадков и чутко реагирует на изменения температуры, солености, окислительно-восстановительного потенциала и других параметров морской среды. Этот минерал давно привлекает внимание исследователей как индикатор фаций древних морских отложений, в том числе эволюции солености Мирового океана в геологической истории. Глауконит — один из немногих осадочных минералов, содержащих калий в количестве, вполне достаточном для определения изотопного возраста. Все это ставит глауконит в ряд минералов, интересных не только в теоретическом отношении, но и имеющих прикладное значение.

Цель настоящей работы — выяснить причины и закономерности изменения химического состава глауконита в осадочных отложениях и его возможности как индикатора эволюции солености Мирового океана. Для этого в первую очередь нужно было вычлнить объект исследования — минералы группы глауконита — из серии минералов от монтмориллонита до слюды, установить формальные признаки глауконитов, а затем уже перейти к решению поставленной задачи. Необходимо было также найти методы распознавания вариаций первичного химического состава этих минералов, отражающего условия их образования, и искажения первичного состава в результате диагенетических, катагенетических и гипергенных преобразований в отложениях разного состава и возраста. Необходимо было выяснить условия образования глауконита в осадочных толщах, ибо с этих позиций можно было уточнить пути решения главной задачи.

История исследования минералов группы глауконита (МГГ) показывает, что работа с МГГ сводилась до сих пор к изучению соотношений 2—4 параметров графическими методами при сравнительно небольшом количестве анализов (физических или химических). Поэтому накопившийся в литературе большой фактический материал по МГГ остается необобщенным во всей своей совокупности и разнообразии в основном из-за ограниченных возможностей применявшихся для этой цели графических методов. Исследование МГГ во всем их многомерном разнообразии при значительном количестве анализов потребовало применения статистических методов расчета. Расчеты проведены на ЭВМ М-222 (ИГиГ СО АН СССР), а также на ЭВМ БЭСМ-4 (ВЦ СО АН СССР).

Достоинством статистических методов расчета, как отмечается во многих работах (Вистелиус, 1956, 1963; Шарапов, 1965; Добрецов и др., 1971), является возможность оценивать для любой выборки достоверность результатов вычислений и их надежность, строгость подхода к составлению случайной выборки анализов, позволяющая исследователю проверить достоверность результатов расчета и повторить их на любой другой случайной выборке анализов. В нашем случае основным требованием к выборке было нормальное распределение данных анализов, поскольку для нормального распределения составлены многочисленные вспомогательные таблицы в руководствах по статистическому анализу (Фишер, 1958; Ван дер Варден,

1960; Плохинский, 1961; Урбах, 1963; и др.). Для нормального распределения составлены и программы, которыми мы пользовались при расчетах на электронно-вычислительной машине. Несомненное преимущество статистических методов расчета — возможность выявлять более тонкие соотношения в минералах (сходство, различие), чем графическими методами. Графические методы, однако, имеют тоже свое преимущество — наглядность, поэтому мы широко используем их в своей работе.

Статистическая обработка материала ставила своей целью решение следующих задач: 1) изучение кристаллохимических особенностей МГГ и соотношений химических элементов в их составе; 2) соотношение химического состава минералов с их физическими свойствами; 3) выделение формационных (неминеральных парагенезов) типов МГГ и их генетических разновидностей. Результаты решения задач третьего типа дали новый фактический материал для заключений о закономерностях вторичных изменений МГГ, а также об эволюции первичного химического состава МГГ в истории осадконакопления от рифея до современного периода.

Опыт десятилетних исследований автором минералов группы глауконита из отложений от современного до рифейского возраста, многочисленные публикации данных о химическом составе, физических свойствах и генезисе глауконита, а также новые возможности в обобщении материала в связи с использованием математических методов и ЭВМ послужили основой при написании настоящей работы. С помощью статистических методов расчета устанавливаются теоретический состав и классификация минералов группы глауконита, показывается, что они являются низкотемпературными слюдами, отличительная особенность которых состоит в высоком содержании кремния и водорода, всегда более высоком, чем в высокотемпературных слюдах. Эти два элемента обуславливают дополнительную дефектность структуры и ряд специфических физико-химических особенностей низкотемпературных слюд. Предлагаются графики теоретического состава МГГ, позволяющие различать собственно минералы группы глауконита, с одной стороны, и смешанослойные глауконит-монтмориллонитовые, глауконит-хлоритовые минералы, а также примеси иных минералов, с другой. Это позволило уточнить выборки для расчета средних составов минералов в формациях определенного состава и возраста.

Химический состав глауконитов варьирует в зависимости от состава и возраста вмещающих его отложений и вторичных изменений. Первая зависимость позволяет использовать глауконит как индикатор эволюции солености эпиконтинентальных бассейнов и Мирового океана и в связи с этим как показатель стратиграфических интервалов распределения ряда осадочных полезных ископаемых (руд железа, алюминия, марганца, силициллитов и т. д.). Вторичные изменения устанавливаются по распространенному в геохимии методу типоморфных элементов, позволившему значительно полнее, чем это делалось до сих пор, раскрыть разнообразие седиментационных, диагенетических, катагенетических и гипергенных преобразований минералов группы глауконита.

На конкретных осадочных формациях от современного до рифейского возраста рассматриваются закономерности вариаций химического состава минералов группы глауконита, связанные с условиями образования и преобразования. Выясняются некоторые общие условия происхождения, закономерности размещения и предпосылки возникновения массовых скоплений минералов группы глауконита в геологической истории.

На основании общего анализа состава, закономерностей вторичного изменения и происхождения этих минералов уточняются выводы о возможности их использования при решении задач палеогеографии, геохронологии и эволюции осадконакопления.

На протяжении десяти лет исследований минералов группы глауконита большую помощь в сборе коллекций оказали сотрудники Института геологии и геофизики СО АН СССР, Института океанологии АН СССР,

ВНИРО и АтлантНИРО МРХ СССР, ГИН АН СССР, ИГЕМ АН СССР, а также многих других организаций страны. Многочисленные аналитические исследования выполнены в Институте геологии и геофизики СО АН СССР (под руководством Д. К. Архипенко, М. Я. Щербаковой, В. М. Дорош, Г. М. Гусева, Т. С. Юсупова), а также в Западно-Сибирском, Красноярском и Иркутском геологических управлениях, в Институте геохимии СО АН СССР и некоторых других организациях. Электронно-микроскопические снимки выполнены в ГИН АН СССР на растровом электронном микроскопе при любезном содействии д-ра геол.-мин. наук В. А. Дрица, а также на приборе JSM-50 А при любезном содействии представителя японской фирмы «Джеол» Т. Накамура.

Результаты исследований и настоящая рукопись обсуждались с М. А. Жарковым, М. Я. Щербаковой, Ю. П. Казанским, Ю. Н. Заниным, Т. М. Жарковой, а также научным руководителем проблемы акад. А. Л. Яншиным и многими товарищами по работе.

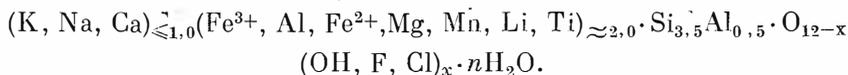
Техническая работа по подготовке рукописи к изданию выполнена сотрудниками картсектора ИГиГ СО АН СССР и ст. лаборантом Геологического музея А. А. Баженовой. Большую помощь в оформлении библиографии оказала мл. научный сотрудник и помощница во всех полевых и лабораторных исследованиях З. В. Бородаевская.

Автор выражает глубокую признательность всем названным лицам, руководителям названных коллективов, а также всем коллегам по работе, без поддержки которых настоящая монография не могла бы быть завершена.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА

§ 1. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ И СТРУКТУРЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА

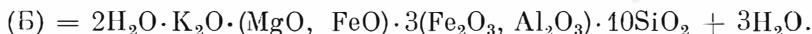
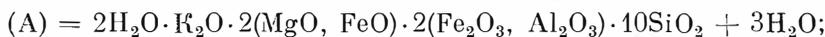
Кристаллохимические особенности. В группу глауконита объединяются минералы со слюдяной структурой, отличающиеся слабой степенью замещения кремния тетраэдрическим алюминием ($\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}$) или железом при значительном разнообразии состава октаэдрических катионов, среди которых могут преобладать Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al, Mg, Mn, а также межслоевых, среди которых чаще всего преобладает K, однако известны разновидности с повышенным содержанием Na или Ca. Общую формулу минералов группы глауконита можно представить в виде



Представления о слюдоподобной структуре глауконита высказывались многими исследователями (MurRAY, 1891; Lascoix, 1893; Глинка, 1896; Schneider, 1927; и др.) задолго до внедрения рентгеновского метода в практику минералогических исследований. В тот период господствовало представление о молекулярном характере решетки минералов и общая формула минералов давалась в молекулярном виде.

Ф. В. Кларк (Clarke, 1924) вывел формулу глауконита в виде следующего соотношения окислов: $(\text{R}_2^{1+}\text{R}^{2+})\text{O} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{R}^{1+} = \text{K}, \text{Na}$; $\text{R}^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca}$; $\text{R}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}$.

К. С. Росс (Ross, 1926) считал, что химический состав глауконита можно представить как изоморфную смесь двух конечных членов с формулами:



Оба члена характеризуются одними и теми же компонентами, но при разных их соотношениях: в первом $\text{K}_2\text{O} : \text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2 : 2 : 10$, во втором — $1 : 1 : 3 : 10$. Соотношения калия, кремния и воды предполагаются стабильными.

А. Ф. Халлимонд (Hallimond, 1922; 1928) предложил более общую формулу: $\text{R}_2\text{O} (4\text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3) \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в которой допускал изоморфное замещение двух- и трехвалентных катионов, но отношения щелочей к кремнезему предполагал стабильными.

Развитие рентгеноструктурного метода создало принципиально новые возможности в исследовании минералов вообще и тонкодисперсных минералов в особенности. Был установлен атомный характер решетки минералов, а не молекулярный, каким он представлялся ранее. В силикатах были открыты бесконечные радикалы цепочечной, ленточной, каркасной и слоистой форм, создающие основной мотив их структуры. За модель структуры глауконита была принята структура слюды, раскрытая в работах М. К. Могена (Maugin, 1928) и Л. Паулинга (Pauling, 1930).

М. К. Моген (Maugin, 1928) впервые определил параметры и химический состав структурных элементарных ячеек ряда слюд и установил ха-

ракетер изоморфных замещений в этих минералах: $MgO \rightarrow LiF$, $OH \rightarrow \bar{F}$; $2Al \rightarrow 3Mg$; $2Al \rightarrow SiMg$; $AlK \rightarrow 2Mg$ и т. д. Л. Паулинг (Pauling, 1930) впервые установил природу слоев и типы их сочетаний в слоистых силикатах. Сочетание слоев в мусковите и биотите показано ниже:

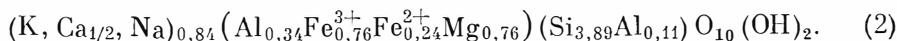
Мусковит		Биотит	
$6O^{--}$		$6O^{--}$	
$3Si^{4+}$, Al^{3+}		$3Si^{4+}$, Al^{3+}	
$4O^{2-} + 2(OH, \bar{F})$		$4O^{2-} + 2(OH, \bar{F})$	
$4Al^{3+}$		$6Mg^{2+}$	
$4O^{2-} + 2(OH, \bar{F})$		$4O^{2-} + 2(OH, \bar{F})$	
$3Si^{4+}$, Al^{3+}	Заряд -2	$3Si^{4+} + Al^{3+}$	Заряд -2
$6O^{--}$	Заряд $+2$	$6O^{--}$	Заряд $+2$
$2K^+$		$2K^+$	

Сочетания слоев в силикатах определяют их физические свойства, в частности твердость. В тальке, пиррофиллите слои нейтральны, они поддерживаются блуждающими электрическими токами и отличаются низкой твердостью. В слюдах слои связаны одновалентными К-ионами, они не мягкие (твердость 2—3), но эластичны. В хрупкой слюде слои связаны двухвалентными катионами, твердость у них 3—6 (по шкале Мооса). Эти слюды отличаются хрупкостью. Л. Паулинг предложил общую формулу слюд $KX_n Y_4 O_{10} (OH, \bar{F})_2$, где $2 \leq n \leq 3$, X — катионы шестерной координации (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} , Li и т. д.), Y — катионы четверной координации (Si, Al и т. д.). Калий в межслоевом пакете может замещаться натрием и кальцием.

Кристаллохимическая формула Паулинга значительно отличается от общих химических формул глауконита, выведенных разными исследователями по соотношению молекул окислов элементов, слагающих этот минерал.

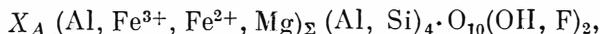
В работе Х. Шнейдера (Schneider, 1927), проанализировавшего химический состав нескольких образцов разновозрастных глауконитов, впервые выведена общая формула глауконита на основе соотношения атомных количеств элементов и радикала $Si_6 O_{18}$ кольцевого строения: $(K, Na) \cdot (Fe^{2+}, Mg) \cdot (Fe^{3+}, Al) \cdot Si_6 O_{18} \cdot 3H_2O$. Дж. В. Грюнер (Gruner, 1935) впервые рентгеновским методом установил почти полное сходство в структурах биотита и глауконита. Эта работа, с одной стороны, повлияла на выработку правильного представления о структуре глауконита и на создание его общей формулы, которая с этих пор всеми считается слюдяной. Кроме того, она решительно сказала на расшифровке генезиса глауконита, ибо благодаря названной выше работе, а также работам В. Галлиера (Gallier, 1935_{1,2}), широкое распространение получила гипотеза образования глауконита за счет изменения биотита. Серьезная критика этой генетической концепции дана Л. Н. Формозовой (1949).

Начиная с 40-х годов и позднее пересчеты химического состава глауконита на общую формулу производились с учетом рентгеновских данных о составе и строении структурной элементарной ячейки. С. Б. Хендрикс и К. Росс (Hendricks, Ross, 1941) из 40 анализов глауконита и 10 анализов селадонита вывели следующие формулы глауконита (1) и селадонита (2):



В составе глауконита и селадонита наметились определенные различия, главным образом в содержании магния, двух- и трехвалентного железа. Однако авторы предложили различать эти минералы по генезису: глауконит — осадочный, а селадонит — низкотемпературное гидротермальное образование и продукт коры выветривания.

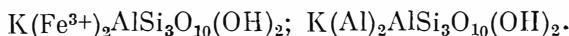
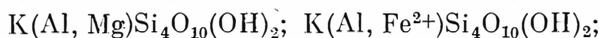
Общую формулу этих минералов Хендрикс и Росс дают в виде



где X — межслоевые катионы K, Na, Rb, Cs, Ba, Sr, число которых 1,0 или менее; Σ — сумма октаэдрических катионов обычно около 2.

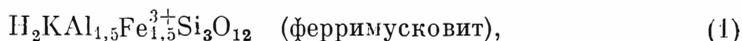
В формуле зафиксированы радикал слоистого строения, диоктаэдрический характер заполнения октаэдрического слоя и количественные соотношения между атомами в разных координациях по кислороду. Эта формула была положена в основу всех дальнейших расчетов химического состава глауконита. Она уточнялась, но принципиально не изменилась.

С. Б. Хендрикс и С. Росс (Hendricks, Ross, 1941) считали, что глауконит и селадонит не являются строго гептафиллитовыми (диоктаэдрическими) слюдами, поскольку сумма октаэдрических катионов в них нередко отклоняется от теоретического числа 2,00. Сумма межслоевых катионов в основном меньше 1,00. Составы глауконитов и селадонитов авторы сводят к 6 типам формул конечных членов (в порядке частоты их нахождения в природе):



С помощью этих формул предлагается описывать составы всех строго гептафиллитовых (диоктаэдрических) слюд. Однако эти формулы не учитывают вывода самих авторов о том, что глауконит и селадонит не являются строго диоктаэдрическими слюдами, а число межслоевых катионов (главным образом калия) в общем случае меньше 1, и это отразилось на неполноте выводов авторов об основных соотношениях элементов в рассматриваемых минералах.

А. К. Болдырев (1937), рассматривая общие кристаллохимические особенности слюд, выделял среди них глиноземные слюды с повышенным по сравнению с мусковитами содержанием SiO_2 и относил их к фенгитам. Избыток кремния в формуле фенгитов автор объяснял замещением $AlK \rightarrow Si$ и с этим связывал тот факт, что высококремнистые слюды — фенгиты — характеризуются относительно пониженным (по сравнению с мусковитом) содержанием калия. Теоретический состав конечного члена четырехкремниевых слюд А. К. Болдырев представлял в виде $[OH]_2Al_2Si_4O_{10}$ — пирофиллита. Таким образом, фенгиты в данной схеме — переходные члены ряда мусковит — пирофиллит. А. К. Болдырев приводит также формулы железистых (Fe^{3+}) аналогов мусковита (1) и фенгита (2):



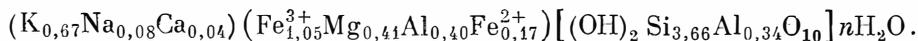
Наиболее полной и обстоятельной работой по минералогии и кристаллохимии глауконита является монография К. Смуликковского (Smulikowski, 1954). В ней рассматриваются кристаллохимические особенности глауконита и его место среди других слюдястых минералов, закономерности эволюции состава глауконита от нижнепалеозойского до настоящего времени, соотношение физических и химических свойств минерала, его генезис и поведение при метаморфизме.

К. Смуликowski считал, что глауконит имеет структуру переходного типа от слюды к монтмориллониту, допускающую широкие колебания его химического состава (%): SiO_2 — 43,3—52,7; Al_2O_3 — 1,5—18,0; Fe_2O_3 — 6,3—30,8; FeO — 0—6,3; MgO — 0,7—4,5; CaO — 0—2,4; K_2O — 4,9—9,5; Na_2O — 0—2,1; H_2O — 4,8—12,7.

Общая формула глауконита соответствует формуле слюды $R_yM_w \cdot [(OH)_2Si_{4-x}Al_xO_{10}] \cdot nH_2O$, в которой R — все крупные межслоевые катионы с координационным числом 12 по кислороду, т. е. K, Na, Ca, Rb, Cs,

Ва, Sr. Число R в глауконите обычно меньше 1, но значительно больше x. М — катионы среднего размера; это так называемые октаэдрические катионы Al, Fe³⁺, Mg, Ti⁴⁺, Li, Mn²⁺ с координационным числом 6 (по кислороду и гидроксильным ионам). X — число Al-ионов, замещающих кремний в тетраэдрических слоях [(Si, Al)₄O₁₀]. В глауконите $x < y \leq 1$, w — не более 3; в глауконите, как и в мусковите, оно обычно около 2, однако допускаются как положительные, так и отрицательные отклонения суммы октаэдрических катионов от теоретического числа 2,0, характерного для строго диоктаэдрических слюд.

Выведена формула типичного глауконита по среднестатистическим данным:



К. Смуликовский подчеркнул, что для глауконита характерным диагностическим признаком является состав тетраэдров с соотношением Si : Al $\approx 3,5 : 0,5$. Основные соотношения элементов в кристаллохимической формуле глаукопитов К. Смуликовский установил графическим методом. Отмечается обратная зависимость в содержаниях трехвалентного железа и алюминия в октаэдрической координации, однако не строго пропорциональная, с некоторым избытком железа; изменение числа атомов тетраэдрического алюминия от 0,1 до 1,1 ф. е. с максимальной частотой в пределах 0,2—0,5 ф. е. Число межслоевых катионов варьирует в пределах 0,3—1,4 ф. е., наибольшая частота — 0,6—0,9 ф. е. Числа алюминия в октаэдрической и тетраэдрической позициях примерно одинаковые, те и другие обычно уступают числу межслоевых катионов. Дефицит заряда тетраэдрического слоя, обусловленный замещением кремния алюминием обратно пропорционален дефициту заряда октаэдрического слоя, обусловленному замещением трехвалентных катионов катионами иной валентности плюс дефициту октаэдрического заряда, обусловленному отклонением суммы октаэдрических катионов от теоретического числа 2,00. Фактически К. Смуликовский установил два типа изоморфных замещений в глауконитах: Fe³⁺ → Al и SiR_{VI}²⁺ → Al_{IV}R_{VI}³⁺. Второй тип позднее подтвержден Е. П. Соколовой (1961) и М. Фостер (Foster, 1969).

Впервые было показано, что состав глауконита меняется с возрастом: в нижнепалеозойских глауконитах отмечается относительно повышенное содержание алюминия, магния и калия по сравнению с мезозойскими и современными. К. Смуликовский также обратил внимание, что состав глауконита изменяется в разновозрастных отложениях в связи с составом вмещающих пород; наиболее четко устанавливаются различия для глаукопитов в зависимости от содержания карбоната кальция в породе.

Чтобы определить место и специфику глауконита в группе слюд, отвечающих указанной выше общей формуле, К. Смуликовский рассмотрел литературные данные по фоллоидам, иллитам, мусковитам, гидромусковитам, фенгитам и биотитам, провел пересчет данных химических анализов на кристаллохимические формулы и показал состав этих минералов на графиках. Треугольник в координатах Al_{IV} Al_{VI} R, где Al_{IV} + Al_{VI} + R = 100 и R — межслоевые катионы (рис. 1.1), — один из таких графиков. По теоретической формуле мусковитовые и флогопитовые слюды располагаются на медианной линии, соединяющей угол Al_{VI} со средней точкой на стороне Al_{IV} R, так как число катионов Al_{IV} и R в них обычно равно. Флогопит теоретический (P) с формулой K (Mg, Fe²⁺)₃ [Si₃AlO₁₀(OH)₂] не содержит алюминия в октаэдрической координации и лежит на середине линии Al_{IV} R. Теоретический мусковит KAl₂[Si₃AlO₁₀(OH)₂] лежит на этой линии в точке с координатами Al_{IV} — 25, Al_{VI} — 50, R — 25. В угловую точку Al_{VI} попадает теоретический монтмориллонит (M) — Al₂[Si₄O₁₀(OH)₂] · nH₂O, который не содержит ни алюминия в тетраэдрической координации, ни межслоевых катионов R.

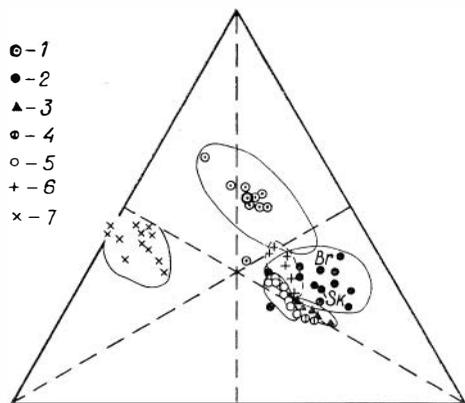


Рис. 1.1. Место глауконита в группе слюд (по Smulikowski, 1954):

1 — глауконит, 2 — фоллидоиды, 3 — иллит, 4 — гидромусковит, 5 — мусковит, 6 — фенгит, 7 — биотит.

смещено ближе к углу Al_{VI} , так как иллиты содержат меньше калия и тетраэдрического алюминия, нежели мусковиты. В поле иллитов попадает гюмбелит, тогда как гидромусковит лежит несколько ниже поля иллитов, поскольку в них наблюдается определенно более низкое содержание межслоевых катионов R по сравнению с иллитами.

Поле фенгитов простирается в противоположном от поля иллитов и мусковитов направлении, создавая широко варьирующую серию от точки теоретического мусковита вверх к углу R, потому что фенгиты характеризуются уменьшением Al_{IV} и Al_{VI} по сравнению с R. Они приближаются к середине линии, проведенной из угла Al_{IV} перпендикулярно стороне треугольника RAl_{VI} , удаляясь от обычных слюд и приближаясь к глауконитам.

Серициты не образуют определенного поля: частично они падают в поле иллитов, частично — в поле фенгитов. Они не являются каким-либо отдельным типом слюд.

Фоллидоиды разбросаны в широком районе выше медианной линии RAl_{VI} и, таким образом, находятся определенно выше иллитового поля. Это значит, что в фоллидоидах R превышает Al_{IV} . Сколит и браваизит хорошо укладываются в поле фоллидоидов.

Район глаукоцитов лежит выше (еще ближе к углу R), чем поле фоллидоидов, ибо при равном содержании Al_{IV} они содержат больше R и меньше Al_{VI} . Только алюминиевый глауконит спускается к фоллидоидам или перекрывает вершину поля фенгитов. Поле глауконита вытягивается прямо к углу Al_{VI} , поскольку содержание Al_{IV} в них колеблется в небольших пределах, приближаясь к 3,6.

На основании приведенных К. Смуликовским данных общие соотношения в составе этих минералов можно выразить следующим образом. Содержание алюминия тетраэдрического уменьшается в ряду минералов: мусковит — фенгит (+серицит) — иллит — глауконит — фоллидоид; содержание октаэдрического алюминия уменьшается в такой последовательности: мусковит — иллит — фенгит (серицит) — фоллидоид — глауконит. Число межслоевых катионов меняется следующим образом: мусковит > иллит = фенгит (серицит) — глауконит > фоллидоид. Содержание магния увеличивается в ряду минералов: мусковит — иллит — фенгит — фоллидоид — глауконит. По кристаллохимическим свойствам иллитам близок гюмбелит. В фоллидоидах сумма октаэдрических катионов значительно превышает число 2 — до 2,1—2,4. Во всех этих минералах магний всегда преобладает над двухвалентным железом, лишь в некоторых фенгитах

Биотитовое поле тяготеет к точке теоретического флогопита, но отклоняется от линии $Al_{IV}R$, так как в биотитах присутствует октаэдрический алюминий; число тетраэдрического алюминия в них больше, чем это необходимо для фиксирования межслоевых катионов ($Al_{IV} > R$).

Мусковиты концентрируются вблизи их теоретической точки в середине слюдяной линии RAl_{VI} . Они значительно варьируют по отношению R : Al_{VI} при довольно постоянном содержании Al_{IV} . Большинство из них показывает небольшое превышение R над Al_{IV} .

Иллитовое поле простирается вдоль слюдяной линии RAl_{VI} , по сравнению с мусковитом это поле

можно наблюдать обратные соотношения. Четкой границы между составами минералов не наблюдается — составы минералов соседних в указанных рядах могут перекрываться по содержанию ряда элементов. Типичные составы минералов даются по среднестатистическим данным. Мусковиты ассоциируются с гранитами и пегматитами, фенгиты — с кристаллическими сланцами, серицит, отнесенный к фенгитам, образуется в гидротермальных, эпиметаморфических условиях и при выветривании. К. Смуликовский считает, что в морских условиях наблюдается следующее генетическое соотношение минералов: иллит → фоллидоид → алюминиевый глауконит → типичный глауконит.

В номенклатуру глауконитовых минералов К. Смуликовский не вносит изменений, термин глауконит автор сохраняет для осадочных минералов, селадонит — для неосадочных (гидротермальных, кор выветривания, изверженных пород). Сколит определен по составу как алюминиевый аналог глауконита, однако генезис его не уточняется.

На сходных позициях о структуре, составе и номенклатуре стоят почти все исследователи 50—60-х годов.

Е. К. Лазаренко (1956₁) выражает общую формулу глауконита в следующем виде: $R_x^I(R^{II}, R^{II})_y(OH)_2[(AlSi)_4O_{10}] \cdot n \cdot H_2O$, с колебанием состава от сколита-алюминистого члена группы глауконита — $R_x^I(Al, Fe^{3+}, Mg, Fe^{2+})_2(OH)_2 AlSi_3O_{10}$ — до селадонита-железистого — $R_x^I(Fe^{3+}, Al, Mg, Fe^{2+})_2(OH)_2 Si_4O_{10}$. Глауконит, селадонит и сколит отнесены к гидрослюдам. R^I — K, Na, Rb, Cs, Ca, Ba, Sr, $[H_3O]$; $x=1,00—0,56$; R^{II} — Al, Fe^{3+} , Cr и частично Ti^{4+} ; R^{II} — Fe^{2+} , Mg и частично Li^{1+} ; y — 2 или 3. Следует заметить, что в глауконитах не установлено число октаэдрических катионов, равное 3. Оно обычно близко 2. Прямые методы исследования не дают возможности установить присутствие оксония. Г. В. Юхневичи др. (1965), изучавшие формы водородных соединений кислорода в глауконите методом инфракрасной спектроскопии, пришли к заключению, что форма $[H_3O]$ для этого минерала не характерна.

Е. К. Лазаренко отмечает, что химический состав селадонита и глауконита выражается одной и той же кристаллохимической формулой и что структура и физические свойства этих минералов тождественны.

Позднее Е. К. Лазаренко (1971, с. 427) охарактеризовал глауконит как «минеральный вид переменного состава», изменяющегося от четырехкремнивого силиката Fe, Al, Mg



до трехкремнивого алюмосиликата Fe и Mg (сколита)



Глауконит считается минералом переходного состава с тетраэдрами типа $[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}]$ и переходным составом октаэдрических катионов.

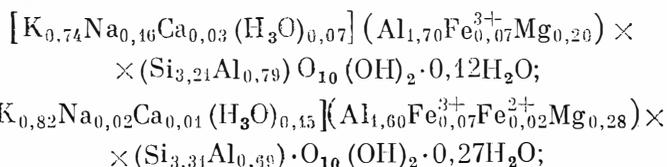
«Кристаллическая структура глауконита представляет собой промежуточный тип между структурой слюды и монтмориллонита» (Лазаренко, 1971, с. 428). Допускаются широкие колебания содержания всех элементов (%): SiO_2 — 45,00—58,65; Al_2O_3 — 0,56—20,39; Fe_2O_3 — 6,42—27,90; FeO — 0,49—9,58; Mg — 1,77—6,22; CaO — 0,25—5,43; K_2O — 2,07—7,58; Na_2O — 0,01—3,34; H_2O — 5,70—13,70.

В. И. Михеев (1954) обратил внимание на тот факт, что глауконит по дебаеграмме отличается от других минералов группы слюд по характерным отражениям и считал его самостоятельным минералом, паравне с биотитом, мусковитом и др.

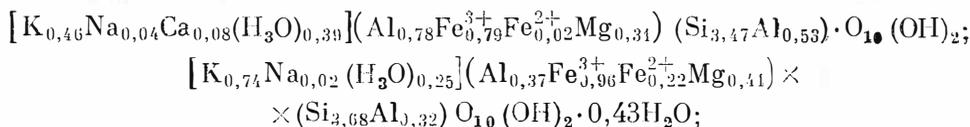
Е. П. Соколова (1961) подтвердила, что дебаеграммы глауконита, сколита и селадонита имеют ряд отличий от дебаеграммы биотита и мусковита, на основании чего автор считает их самостоятельными минералами типа гидрослюд однослойной полиморфной модификации. «Особенно выделяю

щимся различием является наличие на дебаеграммах минералов глауконитовой серии четырех линий с межплоскостными расстояниями, равными для селадонита $3,65\text{кX}$ ($I = 8$); $3,32\text{кX}$ ($I = 9$); $3,09\text{кX}$ ($I = 7$); $2,87\text{кX} \cdot (I = 4\text{р})$. Отражения с $d = 10,1$ и $d = 1,992\text{кX}$ имеют значительно более низкую интенсивность, чем на дебаеграммах мусковита и биотита, отражения с $d = 2,59, 2,40$ и $1,305\text{кX}$ имеют более высокую интенсивность, чем у мусковитов и биотитов, отражения с $d = 1,350$ и $1,337\text{кX}$, характерные для мусковита и биотита, имеют пониженную интенсивность или совсем отсутствуют у минералов глауконитовой серии» (с. 190). В составе серии автор предложила выделять алюминиевую, железистую и магниевую разновидности, называемые соответственно сколитом, глауконитом и селадонитом.

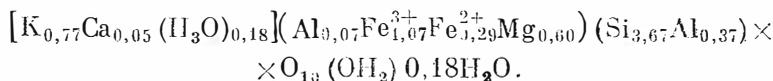
Е. П. Соколова приводит конкретные кристаллохимические формулы минералов глауконитовой серии:
гидромусковиты-сколиты Алтая



глауконит (Саблино и Палдиски)



селадонит Побужья



Однако трудно согласиться с мнением автора, что гидромусковиты, называемые сколитами, следует включать в группу глауконита. В свете данных К. Смуликовского (Smulikowski, 1954), названные минералы по кристаллохимическим особенностям (и генезису) близки гидромусковитам, фенгитам, серицитам, а не глаукониту. Глауконит (железистый) и селадонит (магнезиальный член ряда) принципиально между собой не различаются, поскольку пределы колебаний содержания железа и магния (определяющих состав этих минералов) автором не указаны: можно встретить глаукониты, близкие селадониту (Побужье), и селадониты, близкие глаукониту (Саблино и Палдиски).

На основании литературных, а также рассчитанных данных Е. П. Соколова устанавливает в кристаллохимических формулах минералов группы глауконита два типа изоморфизма:



Параметр b этих минералов, полученный экспериментально, совпадает с теоретическим, рассчитанным по формуле Нагельшмидта (Михеев, 1954):

$$b = 8,90 + 0,12Al_{IV}^{3+} + 0,066Mg_{VI}^{2+} + 0,083Fe_{VI}^{3+} + 0,22Ti_{VI}^{4+}.$$

Автор установила изменение интенсивности характерного для глауконитов комплекса межплоскостных расстояний в зависимости от содержания калия (табл. 1.1).

Дж. Ф. Барст (Burst, 1958_{1,2}) также отмечает политипную модификацию слюды 1M—1Md глауконита. Этот автор, а вслед за ним Д. Х. Порренга (Porrenga, 1967), С. Г. Мак-Рэе (McRae, 1962) и другие показали

Т а б л и ц а 1.1

Изменение интенсивности отражений (d) в зависимости от содержания калия в глаукопитах (по Соколовой, 1961)

K, %	d			
	$11\bar{2}$	$003, 006$	112	113
6,78	8	7	6	6
6,59	6	7	4	4
5,78	4	5	1	4
5,72	4	4	1	4
5,68	6	7	1	5
5,31	2	2	1	5
5,28	1	2		4
4,19		1		1

структурную неоднородность так называемых глаукоцитовых зерен, чем обусловлено двойственное понимание термина «глаукоцит» — фактически термина широкого пользования и двойного смысла: с одной стороны — минералогический, с другой — морфологический, поскольку он используется для названия зеленых микроконкреций, состоящих из разных минералов (с разными структурами и различным химическим составом). Из всего разнообразия минералов таких микроконкреций к глаукопиту как минералу (Дж. Барст называет его «неотипом глаукопита») Дж. Барст и С. Г. Мак-Рае относят минералы со слюдяной структурой политипа 1M, так называемые «упорядоченные глаукоциты». Микроконкреции, сложенные «упорядоченным глаукоцитом», обладают постоянным химическим составом ($K_2O \geq 8,0\%$) и одинаковой формой микрочастиц, слагающих зерно, что можно наблюдать под электронным микроскопом. Существуют еще два типа «глаукоцитового материала», которые генетически связаны с глаукоцитом, но имеют относительно пониженное содержание калия и иное структурное строение: разупорядоченный (со структурой 1Md) и смешанослойный глаукоциты (со слоями глаукопита и монтмориллонита). К особой группе относятся зеленые зерна, состоящие из двух или более глинистых минералов иных структур, не имеющих отношения к глаукопиту. Три первые типа глаукопита свидетельствуют, по мнению Дж. Барста, о том, что дефицит калия в структуре объясняется не возможностью структуры, а его количеством в среде, где происходит образование глаукопита.

В большинстве работ (Ehlmann e. a., 1963; Hower, 1961; Porrenga, 1967; Кропачева и др., 1968; и др.) глаукоцит определяется как генетическое семейство структурно разнотипных минералов (от слюды политипа 1M через серию смешанослойных глаукоцит-монтмориллонитовых минералов до монтмориллонита) с широко варьирующим химическим составом. В этих работах не только глаукоцит как минеральный вид остался не определенным, но и монтмориллонит потерял свою минералогическую индивидуальность, поскольку монтмориллонит, в микроконкрециях ассоциирующийся с глаукоцитом, тоже стал относиться к разновидности глаукопита.

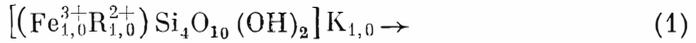
М. Фостер (Foster, 1969) относит селадонит и глаукоцит к серии слюд с парным изоморфным замещением $SiR_{VI}^{2+} \rightleftharpoons Al_{IV}R_{VI}^{3+}$, установленным ранее К. Смуликовским (Smulikowski, 1954) и Е. П. Соколовой (1961); началом серии является диоктаэдрический конечный член $[(R_{1,0}^{3+}R_{1,0}^{2+})Si_{4,0}O_{10} \cdot (OH)_2] K_{1,0}$. В этой серии ближе к конечному члену стоит четырехкремниевый селадонит. Глаукоцит и селадонит считаются строго диоктаэдрическими, число октаэдрических катионов для них равно $2 \pm 0,02$ ф. е. Заметное занижение суммы против числа 2,00 считается признаком механической примеси, превышение суммой октаэдрических катионов числа 2,00 требует, по мнению М. Фостера, отнесения избытка катионов (главным образом, магния) к межслоевым. Иногда разность теоретической и фактической сумм настолько велика, что отнесение избытка катионов к межслоевым невозможно, такой анализ бракуется. Однако пределы чисел двухвалентных катионов в межслоевых позициях автором не устанавливаются.

В этих основополагающих постулатах М. Фостера о кристаллохимических особенностях глаукопита и селадонита есть два положения, которые

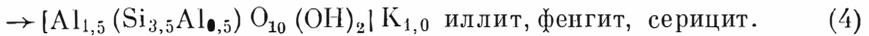
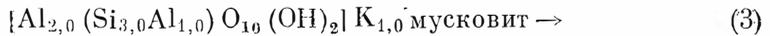
другими исследователями рассматриваются иначе: 1) в подавляющем большинстве случаев строго диоктаэдрический характер глаукоцитов и селадонитов не подтверждается экспериментально и не доказан теоретически; 2) в большинстве слоистых силикатов окисление сопровождается уменьшением числа октаэдрических катионов против теоретического, для глаукоцитов автор этого не допускает, однако без всяких объяснений.

Вслед за С. Б. Хендриком и С. Россом М. Фостер отмечает обратные соотношения в содержании октаэдрических алюминия и трехвалентного железа, однако с резким преобладанием в большинстве случаев железа и гораздо реже — с незначительным преобладанием алюминия над трехвалентным железом. Считая, что глаукоцит и селадонит принадлежат теоретическому четырехкремниевому конечному члену, для которого основным является изоморфизм $\text{SiR}_{\text{VI}}^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}_{\text{IV}}\text{R}_{\text{VI}}^{3+}$, избыточное уменьшение двухвалентных катионов по сравнению с уменьшением кремния при избыточном увеличении трехвалентных октаэдрических катионов и тетраэдрического алюминия этот автор рассматривает как признак окисления железа. В низкокальциевых глауконитах такая «степень окисления» дополнительно коррелируется с дефицитом слоевого заряда, что, по мнению М. Фостер, свидетельствует в пользу гипотезы окисления глауконита, имевшего первоначально слоевой заряд, близкий к теоретическому числу 1,00.

Общие формулы селадонита (1) и глауконита (2) даются в виде



Переход от глауконита к селадониту определяется гетеровалентным компенсационным изоморфизмом $\text{R}_{\text{VI}}^{2+}\text{Si}_{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{Al}_{\text{IV}}\text{R}_{\text{VI}}^{3+}$. Автор считала, что специфической чертой состава алюминиевых слюд является тяготение их к трехкремниевому конечному члену (формулы 3—4), а для железистых — тяготение к четырехкремниевому конечному члену (формулы 1—2).



Однако отмеченные выше фенгиты, иллиты и фоллоиды, а также открытие алюминиевого глауконита $[(\text{Al}_{1,0}\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{R}_{0,5}^{2+}) (\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2] \text{K}_{1,0}$ показывают, что железистые и алюминиевые слюды могут варьировать в близких пределах содержания кремния.

М. Фостер пришла к заключению, что, вопреки данным Дж. Ховера (Howe, 1964), содержание трехвалентного железа не зависит от содержания калия. Автор также возражает против того, что состав глауконита варьирует в зависимости от возраста пород. Основные различия в составе глаукоцитов, по мнению М. Фостер, определяются средой: насколько она богата железом, возможностью фиксации глаукоцитом калия и подверженностью его окислению.

А. Г. Косовская и В. А. Дриц (1971) рассмотрели элементы кристаллохимической и генетической классификации диоктаэдрических слоистых минералов осадочных пород с целью выявления взаимосвязей между их химическим составом, структурными особенностями и генезисом.

При изучении химического состава фиксировались: 1) степень железистости, определяемая по формуле $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+})$, (Al^{3+} и Fe^{3+} — октаэдрические); 2) величина заряда октаэдрического слоя, определявшаяся соотношением двух- и трехвалентных катионов; 3) величина заряда тетраэдрических сеток, обусловленная заменением кремния на алюминий и 4) значение суммарного заряда.

Структурные особенности минералов определялись политипией, степенью упорядоченности в положении слоев, количеством разбухающих межслоевых промежутков и характером их распределения в структуре.

Номенклатура и кристаллохимическая характеристика диоктаэдрических слюдястых минералов (по Коссовской и Дрицу, 1971)

Группа диоктаэдрических слюдястых минералов		Кристаллохимическая характеристика				
без разбухающих промежутков	с разбухающими промежутками	состав определяющих катионов в октаэдрах	пределы железистости	пределы заряда		политипия
				тетраэдрического	октаэдрического	
Мусковит	Гидромусковит	Al	0—0,10	0,50—1,0	0—0,40	2M, 1M, 3T
Шелл	Алюминиевая гидрослюда	Al(Mg, Fe ²⁺)	0,05—0,20	0,30—0,85	0,10—0,55	1Md, 1M, 2M ₁
Железистый иллит	Железистые гидрослюды	Al, Fe ³⁺ , Mg	0,20—0,40	0,35—0,60	0,25—0,40	1Md, 1M
Глаукоцит	Глаукоцитовые гидрослюды	Fe ³⁺ , Al (Mg, Fe ³⁺)	0,50—1,0	0,10—0,55	0,30—0,75	1Md, 1M

При характеристике генезиса указываются фациальные обстановки и стадия вторичного преобразования пород.

Предложенная авторами номенклатура и кристаллохимическая характеристика диоктаэдрических слюдястых минералов показана в табл. 1.2. Важный вывод авторов заключается в том, что иллиты, железистые иллиты и глаукоцит, как и мусковиты, разделяются на слюды и гидрослюды.

Мусковиты, как пишут авторы, взяты для сравнения из метаморфических и гидротермальных пород. Три группы осадочных слюд — иллит, железистый иллит и глаукоцит — различаются между собой пределами железистости, тетраэдрического, октаэдрического и суммарного зарядов, наборами политипных модификаций. Разделение слюд по абсолютным величинам тетраэдрического и октаэдрического зарядов не является четким, можно говорить лишь о тенденции. Причина этого заложена в самом подходе авторов к классификации минералов, в котором довлеет принцип генетический: слюды и гидрослюды различных полимерных модификаций (мусковит — гидромусковит, иллит — алюминиевая гидрослюда и т. п.) рассматриваются совместно в пределах одних и тех же генетических типов.

Наименее ясной в этой классификации является группа слюд под названием железистых иллитов. Судя по химическому составу, они близки фолитоидам Дж. Л. Тибо (Thiebaut, 1925), браваизиту и сколиту К. Смуликовского (Smulikowski, 1954), «голубовато-зеленой глине» Ст. Магьяра и А. Мооса (Magyar, Moos, 1947), «слюдястой глине» У. Магдефрау и У. Гофманн (Maegdefrau, Hofmann, 1938), представляющим собой группу с недостаточно четкой, с точки зрения автора настоящей работы, минералогической индивидуальностью. Все известные анализы минералов этой группы, включая данные А. Г. Коссовской и В. А. Дрица (1974), указывают на их гидрослюдистый, а не слюдястый характер, поскольку слюды среди них до последнего времени не установлены и все они отличаются низким содержанием калия (<6% K₂O). На огромном фактическом материале по мусковиту, биотиту, флогопиту

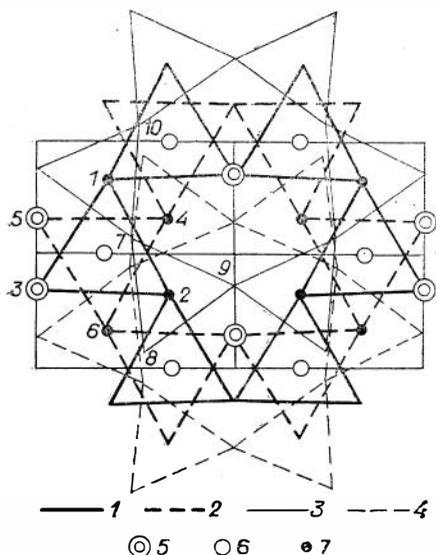


Рис. 1.2. Схема структуры селадонита в нормальной проекции на плоскость XYO (по Звягину, 1964).

1 — верхние основания октаэдров, 2 — нижние основания октаэдров, 3 — основания верхних тетраэдров, 4 — основания нижних тетраэдров, 5—7 — атомы калия (5), железа, магния (6), кремния (7).

турпой характеристике глауконита: одни считают его слюдным, другие — переходным от слюды к монтмориллониту. Известны и такие работы, в которых все минералы ряда глауконит — монтмориллонит (включая последний) отнесены к глаукониту по генетическому принципу. Не решен принципиально вопрос о строго или нестрого диоктаэдрическом характере глауконита, мнения исследователей по этому вопросу прямо противоположны. Установлены соотношения элементов принципиально важные, но недостаточные для полной характеристики рассматриваемых минералов. Исследования проведены на небольшом количестве образцов, недостаточно представительных по возрасту, без разделения на генетические разновидности и на парагенетические типы. Задача эта лишь поставлена в работе К. Смуликовского. Схемы изоморфных соотношений выявлены не полностью, а количественная оценка изоморфизма фактически отсутствует. Такая неполнота подтверждается тем, что вновь открытым железомagneзиальным минералам (Николаева, 1971) в этой схеме не оказалось места. Дебатируется правомерность принципиальных различий и тождества минералов рассматриваемой группы гидротермального и осадочного происхождения.

Структура минералов. За модель структуры рассматриваемых минералов можно принять структуру селадонита, изученного Б. Б. Звягиным (1964). Для него были определены параметры элементарной ячейки: $a = 5,20$; $b = 9,00$; $c = 10,25 \text{ \AA}$; $\beta = 100,1^\circ$. По значению периода C , который является одновременно строгим и минимальным, селадонит состоит из трехэтажных слоев, расположенных упорядоченно с периодом повторяемости в один слой. Слой, как и у всех слюд (Брэгг, Кларингбул, 1967), состоит из двух этажей гексагональных сеток, составленных алюмокремнекислородными тетраэдрами, скрепленными вершинами своих оснований и повернутыми свободными вершинами во внутрь, навстречу друг другу (рис. 1.2). Между ними располагается промежуточный этаж — октаэдрическая сетка с заселением двух третей октаэдров, что определяет диоктаэдрический характер селадонита.

ту, глаукониту и другим слюдам можно видеть, как химический состав слюд отличается от образовавшихся из них гидрослюд. Природа слюд, из которых возникли гидрослюды типа железистого иллита, остается невыясненной.

Подводя итог истории изучения кристаллохимических особенностей минералов группы глауконита, следует отметить, что большинство исследователей пришли к выводу (наиболее уверенно К. Смуликовский) о нестрого диоктаэдрическом характере селадонита и глауконита, высоком содержании в них кремния, сложном составе октаэдрических слоев; установлена среднестатистическая формула глауконита, конечные теоретические члены ряда селадонит — глауконит, основные соотношения элементов кристаллохимической формулы и три типа изоморфных замещений $\text{Si}_{IV}\text{R}_{VI}^{2+} \rightleftharpoons \text{R}_{IV}^{3+}\text{R}_{VI}^{3+}$; $2\text{R}^{3+} \rightarrow 3\text{R}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$. Однако многие положения не решены окончательно. Не решен однозначно важный вопрос о струк-

Таблица 1.3

Межатомные расстояния в структуре селадонита (обозначение атомов см. на рис. 1.2; по Звягину, 1964)

Тип связи	Длина связи	Тип связи	Длина связи
O ₁ —O ₂	2,95	O ₇ —O ₉	2,60
O ₁ —O ₃	2,98	O ₈ —O ₉	2,64
O ₁ —O ₄	2,73	O ₁ —Mg, Fe	2,03
O ₁ —O ₅	2,87	O ₃ —Mg, Fe	2,06
O ₂ —O ₃	2,95	O ₂ —Si, Al	1,78
O ₂ —O ₄	2,83	O ₇ —Si, Al	1,71
O ₃ —O ₅	3,15	O ₉ —Si, Al	1,61
O ₂ —O ₇	2,70	K—O ₉	2,85
O ₂ —O ₈	2,81	K—O ₁₀	2,96
O ₇ —O ₈	2,62		

Для теоретических расчетов Б. Б. Звягиным была принята кристаллохимическая формула селадонита $K_{0,8}(Mg_{0,7}Fe_{1,4})[Al_{0,4}Si_{3,6}O_{10}](OH)_2$ (в которой содержания малых элементов опущены) и модель структуры C2/m политипной модификации 1M (табл. 1.3).

Как и в других слюдах и слоистых силикатах вообще, у селадонита отмечаются искажения идеальной структуры: кремнекислородные тетраэдры могут разворачиваться вследствие того, что тетраэдрический слой больше слоя октаэдрического. Угол разворота тетраэдров $\varphi = 22^\circ$, ($\psi = 8^\circ$), угол разворота верхних и нижних оснований октаэдров $\varphi = 1,5^\circ$. Катионы несколько смещены из центров многогранников, а октаэдры несколько сплюснены в направлении, перпендикулярном слоям.

В структуре селадонита, исследованного Б. Б. Звягиным (1964), отмечается ряд особенностей: наблюдаемая толщина октаэдрического слоя — 2,48 Å (2,12 Å — у мусковита; 2,10 Å — у брусита). Октаэдрический слой в селадоните имеет дефицит катионного заряда и может поэтому более легко увеличиваться по толщине, чем в других слюдах. Увеличение толщины слоя полностью приспосабливается к увеличению связи октаэдрический катион — кислород (от мусковита к селадониту) за счет изменения угла связи; изоморфные замещения Fe^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} на Al^{3+} не увеличивают параметр b в данном случае.

И. В. Радослович и К. Норриш (Radoslovich, Norrish, 1962) предполагают, что развороты тетраэдров, характерные для слоистых силикатов, приводят к тому, что большинство силикатов имеет дитригональный (а не гексагональный) мотив сеток, а угол разворота тетраэдров предлагают рассчитывать по наблюдаемому параметру b при известном $Al \rightarrow Si$ -замещении тетраэдра. Развороты тетраэдров уменьшают размеры этого слоя. Октаэдрический слой во всех слоистых силикатах может сжиматься или растягиваться с несколько большим трудом при изменении угла связи (а не длины связи) и поэтому сопровождается изменением его толщины. В диоктаэдрических слюдах межслоевой катион (особенно большой K^+) растягивает октаэдрический слой.

Выведенная для расчета параметра b слюд формула $b = (8,925 + 0,099K - 0,069Ca + 0,062Mg + 0,116Fe^{2+} + 0,09Fe^{3+} + 0,166Ti) \pm \pm 0,03 \text{ \AA}$ оказалась непригодной (по мнению самих авторов) для расчета параметра b селадонитов (с избыточным октаэдрическим зарядом), ошибка превышает два стандарта (табл. 1.4).

§ 2. ОБЩАЯ ОЦЕНКА ФАКТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Статистическая обработка материала предвдвляет ряд требований к отбору фактического материала. Пробы должны быть случайными и независимыми, что вполне соответствует подборке анализов минералов, полученных из разных мест, проанализированных разными аналитикам

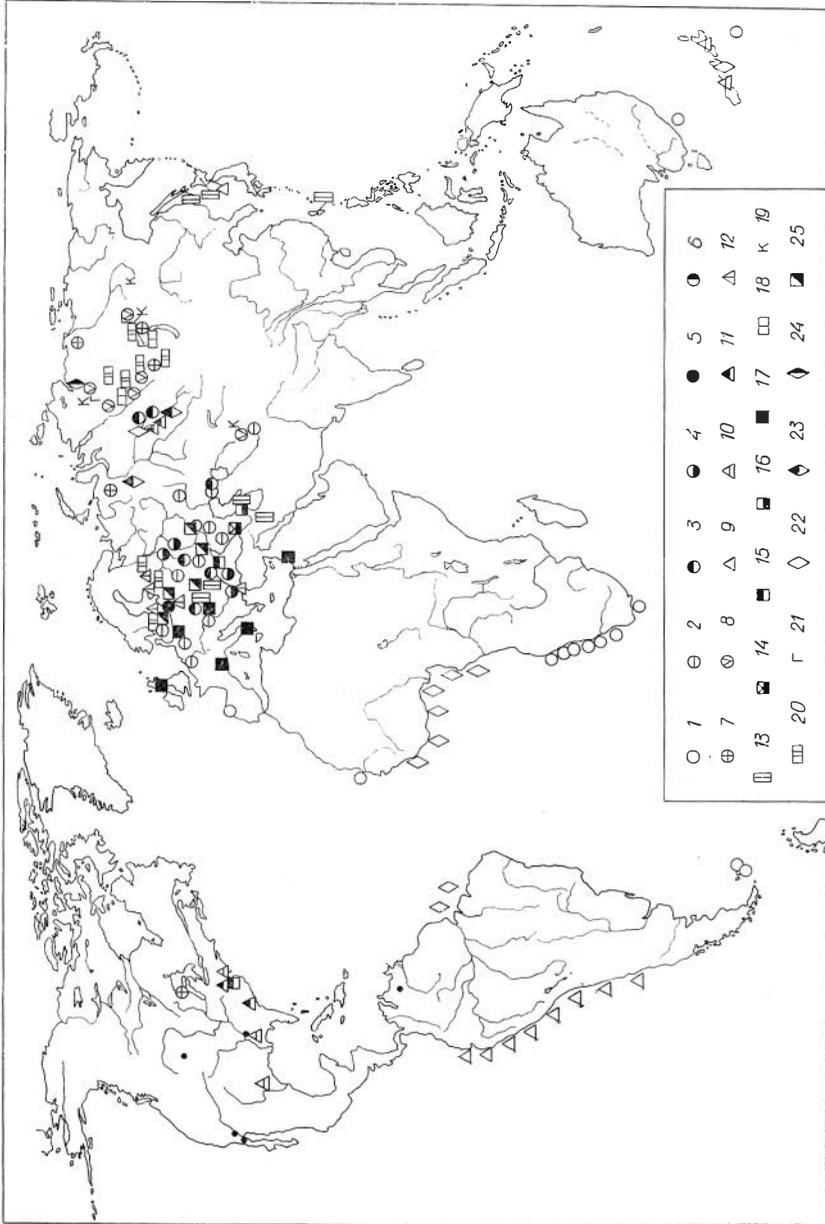


Рис. 1.3. Схема распространения опробованных глауконитовых формаций.

Формации: 1 — 8 — терригенно-кварцевые (1 — современных донных осадков, 2 — третичные, 3 — верхнемеловые, 4 — нижнемеловые, 5 — меловые (нерасчлененные), 6 — верхнеюрские, 7 — нижнепалеозойские, 8 — докембрийские); 9 — 12 — терригенно-вулканогенная кремнисто-глинистая (9 — современных донных осадков, терригенно-глинистые, 10 — третичные, 11 — верхнемеловые, 12 — нижнепалеозойские); 13 — вулканогенно-терригенная, терригенно-глинистая; 14 — вулканогенно-терригенно-известняковая мелового возраста; 15 — 18 — терригенно-известняковые (15 — верхнемеловая, 16 — нижнемеловая, 17 — мелового возраста, нерасчлененная, 18 — нижнепалеозойская); 19 — терригенно-известняковая, пестроцветная, нижнекембрийская; 20 — терригенно-доломитово-известняковые, нижнепалеозойские; 21 — гипсоносно-доломитовая (венд — нижний кембрий); 22 — 24 — глауконитово-хлоритовые терригенные (22 — современных донных осадков, 23 — верхнемеловые, 24 — верхнеюрские), 25 — терригенно-меловая глауконитовая мелового возраста.

в разное время и отчасти с помощью разных методик. Представительность нашей выборки в смысле соответствия ее всей природной совокупности минералов группы глауконита следует считать не совсем достаточной. В самом деле, уже карта распределения опробованных глауконитоносных комплексов на площади Земли (рис. 1.3) показывает ее неравномерность, что может оказаться одной из причин непредставительности исследуемой выборки. В нашей выборке отсутствуют данные по целым континентам — Австралии, Африке, слабо охарактеризованы полными анализами минералы группы глауконита на Американском континенте, включая территорию США. Весьма неравномерно представлен материал по возрасту (рис. 1.4) и по типам вмещающих глауконитоносных комплексов. Пробы отобраны в большинстве случаев без учета относительного объема глауконитоносной породы в комплексе. Более того, главным критерием отбора пробы нередко было максимальное содержание глауконита в породе, отсутствие карбонатов и т. п. Полного опробования всех типов глауконитоносных пород в разрезе, как правило, не было.

Следовательно, мы не можем считать нашу выборку вполне представительной, поскольку она не отвечает требованию равномерности. Достаточность числа проб для характеристики формационного типа решается в каждом конкретном случае отдельно — статистическими методами с помощью определенных статистических критериев. Требования к представительности каждого анализа в отдельности и точности определений, а также величине пробы рассматриваются ниже.

Независимая оценка точности химических анализов устанавливается на основании многократных определений состава международных стандартов — образцов гранита G-1 и диабазы W-1, проведенных аналитиками разных стран, начиная с 1950 г. (Fleicher, Stevens, 1962; Wilks, 1963). В табл. 1.5 приведены средние содержания химических элементов в обеих породах, поскольку состав глауконитов ни одной из них не соответствует полностью, а среднеквадратичные отклонения определений могут быть приняты за точность определения каждого элемента (SiO_2 — по диабазу, K_2O — по граниту и т. д.) в глауконитах. Как видно из табл. 1.5, точность химических анализов на 1951 г. несколько ниже, чем на 1960 г. Особенно заметна разница по сумме среднеквадратичных отклонений: 2,56 и 1,70 для гранита, 4,27 и 1,95 — для диабазы на 1951 и 1960 гг. соответственно. Эти данные учитывались нами при отбраковке анализов.

В специальных руководствах по расчету кристаллохимических формул (Булах, 1967), а также в работах, посвященных статистическому анализу отдельных минералов (Добрецов и др., 1971; Ушакова, 1971), считается, что анализ вполне доброкачествен, если сумма его укладывается в пределы 99,5—100,75%. Это означает, что в полном силикатном анализе, который проводится в среднем на 15 компонентов, каждый компонент должен определяться с точностью $\pm 0,04\%$ (процент абсолютный). Но, как показывают данные табл. 1.5, при современных методах исследования для единичного анализа отдельной пробы минерала (а такими является подавляющее большинство анализов) такая точность недостижима. Следовательно, пределом суммарной ошибки анализа можно считать цифры не 0,5—0,75%, а значения, близкие сумме среднеквадратичных

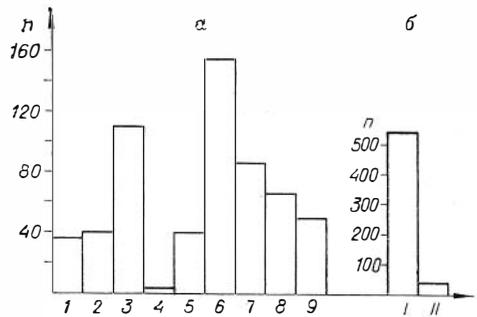


Рис. 1.4. Распределение анализов МГГ по возрасту (а) и генезису (б).

1 — венд-рифейские, 2 — кембрийские, 3 — ордовикские, 4 — верхнепалеозойские, 5 — юрские, 6 — меловые, 7 — третичные, 8 — современных донных осадков океана, 9 — минералы неосадочного генезиса; I — осадочные, II — гидротермальные и магматогенные.

Точность химических анализов Гранита С-1 и Дябаза W-1 и предельный средний состав глаукогнита из осадочных пород

Компонент	Гранит G=1						Дябаз W=1						Колебания состава МГТ		
	1954 г.			1960 г.			1954 г.			1960 г.			от	до	
	n	\bar{x}	s	n	\bar{x}	s	n	\bar{x}	s	n	\bar{x}	s			
SiO ₂	34	72,24	0,37	26	72,49	0,19	30	52,33	0,35	30	52,48	0,31	44,0	55,0	
TiO ₂	34	0,25	0,06	26	0,25	0,01	30	1,04	0,23	30	1,10	0,15	0,н	1,0	
Al ₂ O ₃	34	14,34	0,46	26	14,30	0,22	30	15,17	0,85	30	15,05	0,26	3,0	20,0	
Fe ₂ O ₃	34	0,92	0,29	23	0,98	0,32	30	1,75	0,95	28	1,49	0,29 (0,61)	0,н	24,0	
FeO	34	1,01	0,12	23	0,96	0,09	30	8,55	0,69	28	8,72	0,18 (0,44)	0,н	6,5	
MnO	34	0,03	0,01	23	0,03	0,01	30	0,18	0,07	29	0,16	0,02	0,0н	0,н	
MgO+0,63BaO	34	0,39	0,14	25	0,40	0,11	30	6,53	0,47	29	6,62	0,13	MgO 0,н	9,2	
CaO+SiO	34	1,40	0,14	25	1,39	0,11	30	10,96	0,17	29	10,98	0,15	CaO 0,0н	1,5	
Na ₂ O	34	3,30	0,26	25	3,32	0,19	30	2,07	0,21	28	2,07	0,20	0,0н	3,5	
K ₂ O	34	5,48	0,46	25	5,35	0,29	30	0,70	0,17	28	0,64	0,09		до 10,0	
H ₂ O+	30	0,39	0,22	21	0,32	0,09	30	0,57	0,24	25	0,50	0,16	2,05	0,5	
H ₂ O-	28	0,05	0,03	20	0,08	0,07	28	0,15	0,07	26	0,17	0,06	2,0	6,5	

s=2,56

s=1,70

s=4,27

s=1,95

Примечание. n — число определений, \bar{x} — среднее содержание, s — среднеквадратичные отклонения определений.

отклонений для всех компонентов анализа. Для анализов, выполненных до 1951 г. исходя из среднего состава глауконита, отклонения от 100% могут достигать $\approx 3\%$ абсолютных (т. е. 97—103%), а для анализов, выполненных после 1951 г. — около 2% (т. е. 98—102%). Например, определение щелочей (Li_2O , Na_2O , K_2O , табл. 1.6) для 17 образцов глауконита показывает, что отклонение содержания этих компонентов по парам определений вполне укладывается в пределы допустимых ошибок (ср. табл. 1.5 и табл. 1.6). Только для малых элементов (Na и Li) она может оцениваться цифрой $\approx 0,04\%$, тогда как для калия ошибка значительно выше 0,04% для подавляющего большинства парных определений; для 9 пар из 17 она составляет 0,10—0,20% (проценты абсолютные). Обе равной величины навески каждого образца брались из однородного порошка одновременно, т. е. в условиях одной температуры и влажности, сжигались на пламенном фотометре при строгой регуляции подачи кислорода и замерялись с применением буферирования, т. е. при оптимальной стандартизации условий анализа. Еще большие отклонения от 0,04% дают определения таких компонентов, как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и FeO . На определении форм железа помимо чисто методической ошибки очень сказывается процесс окисления железа двухвалентного (Груза, 1967): ошибки определения Fe_2O_3 и FeO фактически не коррелируются с другими ошибками, но связаны между собой сильной отрицательной зависимостью (коэффициент корреляции ошибок Fe_2O_3 и FeO достигает почти максимально возможного—0,90). В связи с этим может быть большая ошибка в определении Al_2O_3 , которая в старых анализах рассчитывалась из суммы полуторных окислов вычетом Fe_2O_3 , особенно в тех анализах, где в сумму полуторных окислов входили TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , не определявшиеся отдельно. Таким образом, только ошибка определения трехвалентного железа или алюминия может достигать 1%, особенно в старых анализах, и довольно высокой (до 0,61% у Fe_2O_3) остается в анализах, выполненных после 1951 г.

Представительность каждого отдельного анализа определяется соответствием анализа среднему составу минерала в определенном геологическом теле или какой-то части геологического тела. Для выполнения этого условия необходимо, чтобы представительной для характеристики геологического тела была проба породы, из которой взят минерал, а проба минерала должна включать зерна всех возможных (для данной породы и условий ее образования) составов в количестве, строго пропорциональном их фактическому соотношению в породе. Таким образом, отбор проб минерала и оценка их представительности — это большая самостоятельная задача, которая в настоящее время для глауконитов не решена. Основной теоретической предпосылкой для положительной оценки представительности пробы минерала является огромный опыт парагенетического анализа изверженных и метаморфических пород, установившего постоянство состава минерала в определенной парагенетической минеральной ассоциации при постоянных условиях их образования. Для осадочных отложений такая работа только начинается. И действительно, состав проб глауконита остается постоянным, если сами зерна (микроконкреции) являются мономинеральными. Если же имеет место замещение глауконита монтмориллонитом или хлорита глауконитом и т. п., т. е. проба не является мономинеральной, то состав зерен и пробы в целом может резко колебаться, и соотношения химических элементов варьируют в пределах, на порядок и более превосходящих точность определения. Такие ассоциации широко распространены в осадочных отложениях, в них совершенно закономерно меняются соотношения минералов и химических элементов, и они рассматриваются самостоятельно.

Решение кристаллохимических и парагенетических задач, исследование соотношения химического состава и физических свойств минералов начинается с изучения закона распределения числовых данных по каж-

Таблица 1.6

Точность определения K_2O , Na_2O , Li_2O в глаукогнитах, %

Образец	Li_2O					Na_2O					K_2O					
	1		2		3	\bar{x}	s	1	2	7	8	9	10	11	12	s
	1	2	1	2												
Адзе	0,032	0,050		0,041	0,009		Не опр.	0,04	0,04		0,04	—	8,26	8,03	8,145	$\pm 0,115$
Мойеро	0,164	0,164		0,164	0,000	0,06	0,06	0,04	0,04		0,05	0,01	7,66	7,49	7,575	$\pm 0,085$
Шштене	0,040	0,050		0,045	0,005	0,14	0,14	0,20	0,17		0,17	0,03	7,95	7,81	7,88	$\pm 0,07$
Я-44-50	0,080	0,080		0,080	0,000	Не опр.	Не опр.	0,04	0,04		0,04	—	8,07	7,89	7,98	$\pm 0,09$
Ключи	0,044	0,050		0,042	0,003	»	»	0,04	0,04		0,04	—	7,91	7,70	7,805	$\pm 0,105$
Энгуре	0,020	0,050		0,035	0,015	»	»	0,04	0,04		0,04	—	7,70	7,47	7,585	$\pm 0,115$
Я-47-2	0,132	0,110		0,121	0,011	»	»	0,04	0,04		0,04	—	8,00	7,59	7,795	$\pm 0,205$
Я-48-7-9	0,020	0,050		0,035	0,007	»	»	0,04	0,04		0,04	—	7,76	7,67	7,715	$\pm 0,045$
148	0,020	0,036		0,023	0,008	»	»	0,04	0,04		0,04	—	7,18	7,06	7,12	$\pm 0,06$
7118Б	0,184	0,222		0,203	0,019	»	»	0,04	0,04		0,04	—	7,73	7,53	7,63	$\pm 0,10$
Стурп	0,020	0,050		0,035	0,007	»	»	0,04	0,04		0,04	—	7,24	6,88	7,06	$\pm 0,18$
10/ХII	0,028	0,026		0,027	0,001	0,10	0,10	0,04	0,07		0,07	0,03	7,40	7,80	7,60	$\pm 0,20$
Э-16-1	0,028	0,026		0,027	0,001	0,06	0,06	0,04	0,05		0,05	0,01	7,40	7,79	7,595	$\pm 0,195$
Э-3-5	0,032	0,026		0,029	0,003	0,06	0,06	0,04	0,05		0,05	0,01	8,12	8,11	8,115	$\pm 0,005$
Э-6-1	0,038	0,026		0,032	0,006	Не опр.	Не опр.	0,04	0,04		0,04	—	7,88	7,86	7,87	$\pm 0,01$
Э-4-2г	0,032	0,026		0,029	0,003	»	»	0,04	0,04		0,04	—	7,04	7,20	7,12	$\pm 0,08$
Э-3-8	0,032	0,026		0,029	0,003	»	»	0,04	0,04		0,04	—	5,64	5,60	5,62	$\pm 0,02$

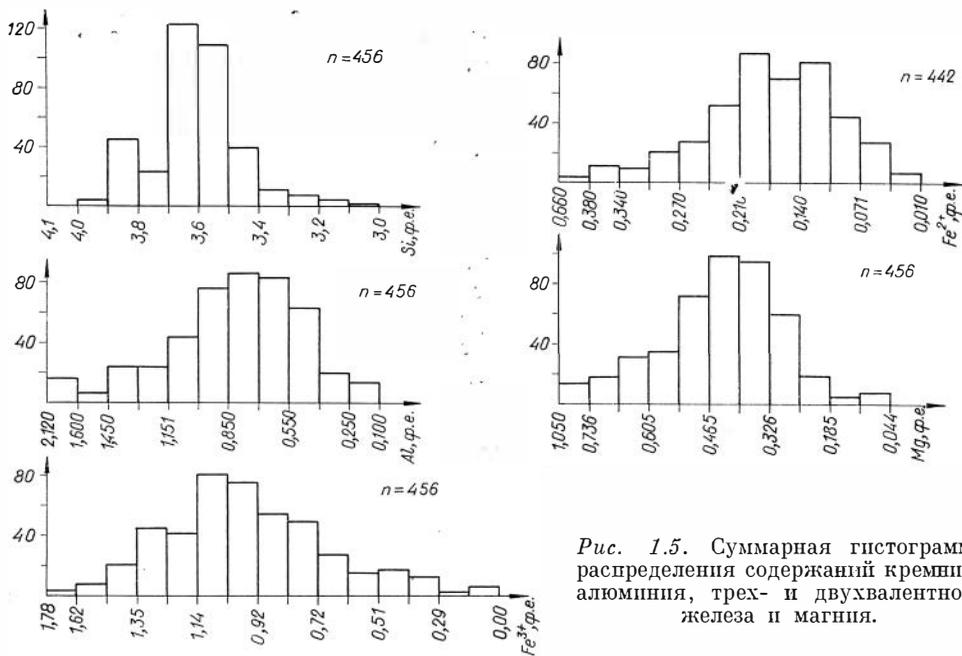


Рис. 1.5. Суммарная гистограмма распределения содержаний кремния, алюминия, трех- и двухвалентного железа и магния.

дому компоненту, целью которого является установление преимущественных значений каждого признака. Одномерное распределение (распределение каждого катиона отдельно) устанавливалось графическим методом (гистограммы распределения) для суммарной выборки в целом и для суммарных выборок по возрасту (рис. 1.5, 1.6). Для выборок по возрасту,

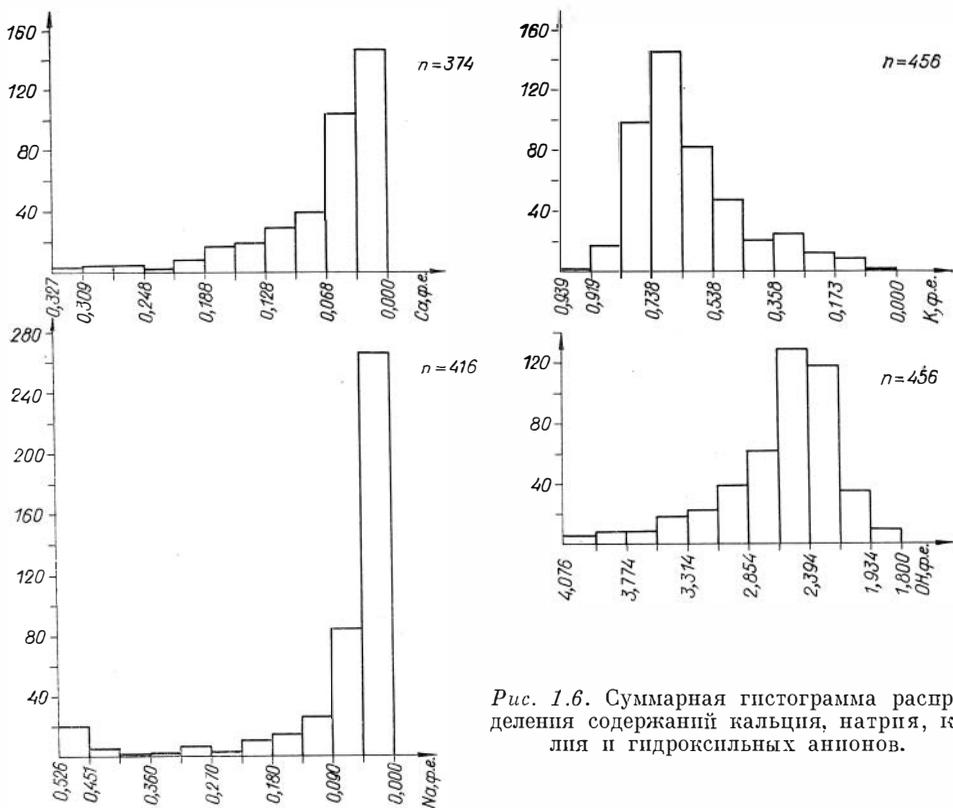


Рис. 1.6. Суммарная гистограмма распределения содержаний кальция, натрия, калия и гидроксильных анионов.

а также для каждого формационного типа в задачах «состав — свойство» и т. п. проверка закона многомерного распределения проводилась с помощью статистических коэффициентов асимметрии, эксцесса, показателей асимметрии и эксцесса, дополнительного показателя эксцесса, которые для нормального распределения ограничены определенными числовыми значениями (Урбах, 1963; Шарапов, 1965). В дальнейшем корреляционные зависимости устанавливались лишь между теми компонентами, распределение которых не противоречило нормальному закону распределения, поскольку для нормального распределения составлены корреляционные программы, которыми мы пользовались в своей работе. По коэффициентам асимметрии, эксцесса и т. п. устанавливалась неоднородность выборки, в частности наличие механической примеси, случайные ошибки анализа, а также неоднородности в составе, обусловленные вторичными изменениями минерала в условиях катагенеза, выветривания и т. п.

§ 3. ОТБРАКОВКА И ПЕРЕСЧЕТ АНАЛИЗОВ НА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКУЮ ФОРМУЛУ

Для проведения статистического исследования было собрано 656 химических и 300 квантометрических анализов минералов группы глауконита и относящихся к глаукониту «глауконитоподобных» минералов.

Отбраковка анализов проводилась по сумме анализа и содержанию отдельных компонентов. Относительные содержания сумм анализов (%) распределялись следующим образом:

> 102,00	2,05
100,75—102,00	3,75
99,5 —100,75	83,48
99,0 — 99,49	6,00
98,00— 98,99	2,67
< 98,00	2,05
	<hr/>
	100,00

Основная часть анализов (83,48%) укладывается в сумму (99,5—100,75%), являющуюся, по мнению многих авторов (Булах, 1967; Добрецов и др., 1971; Ушакова, 1971), признаком наиболее достоверных определений. Такие анализы использовались для кристаллохимических исследований.

Используя такую сумму в качестве основного критерия достоверности анализа, многие авторы полагают, что минералогические анализы выполняются с большей тщательностью, чем приведенные выше (см. табл. 1.5) определения состава гранита и диабазы. С этим мнением трудно согласиться, поскольку оно ничем не доказано и в настоящее время не может быть доказанным. Следует согласиться с мнением А. П. Булаха (1967), что даже повторное получение одних и тех же цифр (что является редкостью в минералогических анализах) не обязательно будет доказывать точность определения, их скорее можно рассматривать как признак хорошей воспроизводимости. О фактическом отсутствии сверхтщательности в определении состава минералов может косвенно свидетельствовать и тот факт, что в глауконитах, в которых не определялись ни фтор, ни хлор, получены идеальные суммы анализа, укладываемые в пределы 99,5—100,75%. Содержания фтора достигают в глауконитах десятых долей процента и даже 1—2% (Николаева, Сухаренко, 1973). Если фтор не определяется (а таких анализов глауконита большинство), можно ожидать сразу три типа погрешностей: 1) в определении фтора; 2) в завышении потери при прокаливании, в которую уходит фтор и 3) занижении количества кремнезема в пробе. Поэтому выше (см. табл. 1.5) было показано, что вполне приемлемыми, в пределах возможной точности определения компонентов,

можно считать суммы анализов 98,00—102,00%. Сумму анализов в этих пределах имеет 95,9% общего числа анализов, и мы их использовали для характеристики формационных и генетических типов глауконитов. Оставшиеся 4,1% общего количества анализов из всей выборки рассматривались как недостоверные и дальнейшему изучению не подвергались.

Гораздо больше отбраковано анализов неполных, в которых дана сумма ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) без разделения на компоненты, Fe_2O_3 общее без определения FeO ; анализов, в которых не определялись ни H_2O^+ , ни потери при прокаливании; и анализов, в которых обнаруживалась значительная механическая примесь, особенно минералов, имеющих в своем составе общие элементы с глауконитом. Для большинства глауконитов содержание SiO_2 не должно превышать 54—55%, иначе при расчете формулы число атомов кремния превышает 4,00; в селадонитах (гидротермальных) содержание SiO_2 может подниматься до 55,6%. На суммарной гистограмме (см. рис. 1.5) распределения анализов по содержанию кремния выделяются два максимума, отвечающие двум группам глауконитов: низкокремнистых ($\text{Si} = 3,5\text{—}3,7$ ф. е.) и высококремнистых ($\text{Si} = 3,8\text{—}3,9$ ф. е.). Содержание кремния 3,3 ф. е. и меньше обнаруживают глаукониты с механической примесью, главным образом — гидроокислов железа. Поэтому в дальнейшем такие анализы не включались в расчеты. На суммарной гистограмме распределения содержаний трехвалентного железа (см. рис. 1.5) ожелезненные глаукониты обнаруживают количество атомов железа до 1,78 ф. е. Граница высокожелезистых глауконитов и глауконитов с примесью гидроокислов железа намечается по 1,65 ф. е. Такие высокие числа атомов железа особенно характерны для относительно молодых — современных, четвертичных и мезозойских — глауконитов. Однако в каждом конкретном случае пределы содержаний трехвалентного железа следует рассматривать особо, на чем мы остановимся подробнее при характеристике формационных типов минералов группы глауконита.

Учитывая сильную отрицательную связь алюминия и трехвалентного железа в минералах группы глауконита, можно считать предельными для алюминиевых глауконитов (для докембрийских коэффициент корреляции равен 0,71) число атомов алюминия в октаэдрической позиции до 1,15 ф. е. (а в измененных до 1,4—1,5 ф. е.). Общее число атомов алюминия в таких глауконитах может достигать 2,1 ф. е. (0,7 ф. е. составляет из них алюминий кремнекислородных тетраэдров). Более высокие содержания алюминия в глауконитах следует считать недостоверными; анализы с такими содержаниями алюминия отбраковываются.

Суммарная гистограмма распределения двухвалентного железа (см. рис. 1.5) обнаруживает три максимума: 0,34—0,38 ф. е. — для магнезиального ряда глауконитов и 0,21—0,17 ф. е. и 0,14—0,10 ф. е. — для железистых и алюминиевых разновидностей. Возможные причины появления двух последних максимумов будут рассмотрены ниже, при обсуждении кристаллохимических особенностей минералов группы глауконита. Отбраковка анализов по содержанию двухвалентного железа, как и магния, не производилась.

Суммарная гистограмма распределения магния в минералах группы глауконита (см. рис. 1.5) в основной своей части почти соответствует нормальному закону, однако со значительной асимметрией в сторону больших содержаний, показанных не в масштабе. Это смещение фиксирует группу высокомагнезиальных глауконитов, содержание магния в которых достигает 0,95—1,05 ф. е.

Содержания калия на суммарной гистограмме распределения (рис. 1.6) показывают сильную асимметрию в сторону низких значений, характерных для монтмориллонита. По содержанию калия мы рассматриваем весь переход от глауконита к монтмориллониту, при этом глаукониты и минералы переходного глауконит-монтмориллонитового ряда ниже будут рассмотрены порознь.

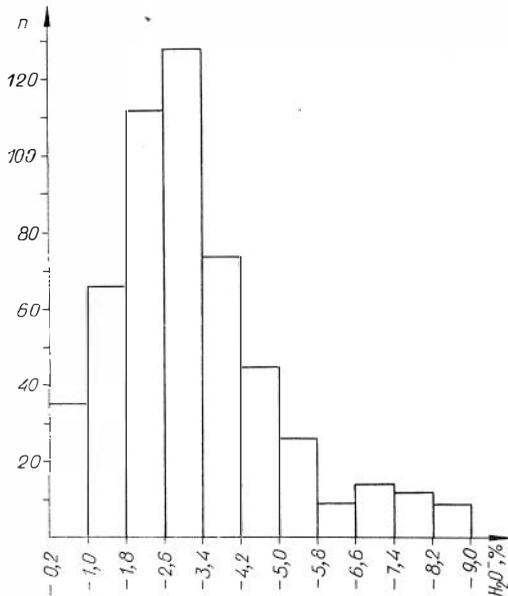
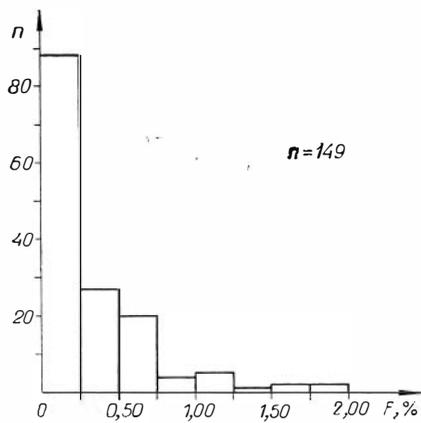


Рис. 1.7. Суммарная гистограмма распределения фтора и воды.

и Na анализы отбраковывались, если $K + Ca + Na \geq 1,00$ ф. е.

Фтор на суммарной гистограмме (рис. 1.7) распределения обнаруживает основной максимум (59% общего числа анализов) в области малых значений и имеет резкую асимметрию в сторону больших значений, т. е. по гистограмме распределения фтор ведет себя подобно малым элементам.

Молекулярная вода не берется равной H_2O^- , данной в анализе, а рассчитывается по формуле (Соболев, 1949), поскольку оказывается, что H_2O^+ (или п. п. п.) всегда завышена и не соответствует содержанию гидроксильных анионов (OH^-) в глауконитах. Содержание молекулярной воды (см. рис. 1.7) колеблется почти от 0 до 9%, количества менее 1% характерны для глауконитов, просушенных при температуре 100—105°C. Количество молекулярной воды возрастает по мере увеличения процентного содержания монтмориллонита или монтмориллонитовых слоев в смешанослойных глауконит-монтмориллонитовых минералах. Следовательно, молекулярная вода по природе своей является не только адсорбированной, но и межслоевой.

Рассмотренные выше пределы колебания содержаний элементов в формульных единицах соответствуют следующим процентным содержаниям

Число гидроксильных групп (см. рис. 1.6) колеблется в глауконитах от 1,8 до 4,0 ф. е.; более высокие содержания, соответствующие 6% и более H_2O^+ , получаются при наличии механической примеси монтмориллонита, гидроокислов железа, хлоритов и других многоводных минералов. Такие анализы отбраковывались.

Суммарные гистограммы распределения кальция и натрия имеют резко асимметричный характер (рис. 1.6), что свойственно малым элементам (Добрецов и др., 1971). Малыми элементами можно считать такие, которые практически не влияют на сумму элементов в кристаллохимической формуле. Основные максимумы содержания в глауконитах натрия и кальция на гистограммах распределения (0,09—0,045 ф. е. для Na и 0,68—0,008 ф. е. для Ca) вполне допускают отнесение этих элементов к малым. Однако и кальций, и натрий обнаруживают резко выраженную асимметрию в сторону больших значений, в области которых эти элементы перестают быть малыми. Такие случаи подробнее будут обсуждаться в разделе, посвященном анализу соотношений химических элементов в минералах группы глауконита. По избыточным Ca

КОМПОНЕНТОВ-ОКИСЛОВ:

SiO ₂ — 44 — 55,6	CaO — 0,0 _n — 3,5
TiO ₂ — 0,0 _n — 1,00	Na ₂ O — 0,0 _n — 3,5
Al ₂ O ₃ — 3,0 — 22,0	K ₂ O — до 10,0
Fe ₂ O ₃ — 0, _n — 27	Li ₂ O — 0,03 — 0,30
FeO — 0, _n — 7,5	H ₂ O ⁺ — 2,8—6,5
MgO — 0, _n — 9,5	F — 0,0 _n — 1,9
MnO — 0,0 _n — 0, _n	H ₂ O ⁻ — 2,0—6,5

Отмеченные пределы содержания элементов позволяют выделить пять разновидностей глауконитов по составу октаэдрических катионов (Al, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Mn) и три разновидности по составу межслоевых катионов (K, Na, Ca). Кроме того, широкие колебания в содержании кремния позволяют наметить высоко- и низкокремниевые разновидности минералов группы глауконита. Детальнее вопрос о соотношении элементов в минералах группы глауконита и особенностях состава разновидностей будет рассмотрен в следующей главе.

Расчет анализов на кристаллохимические формулы производился по специальным программам с помощью ЭВМ М-222. Программы составлены О. И. Ермаковой (лаборатория вычислительной техники ИГиГ СО АН СССР) под руководством кандидата физико-математических наук А. К. Аксенова и Р. Н. Бурькиной.

В задачи расчета кристаллохимических формул входило получение химического состава минералов в единых единицах измерения, каковыми являются формульные единицы, и взаимная проверка экспериментальных данных: удельного веса экспериментального (пикнометрического) и рассчитанного по химическому анализу и рентгеновским данным; параметра *b* решетки минерала, рассчитанного экспериментально (по рентгенограмме) и по уравнению связи этого параметра с химическим составом минерала. Оценка всех экспериментальных данных и уточнение структуры проводились по числу формульных единиц. Расчеты формул производились после вычета механических примесей (см. пояснение к Приложению 2).

Формулы рассчитывались тремя способами: 1) по кислородному методу, исходя из представлений, что вся H₂O⁺, выделяющаяся из глауконитов при температуре выше 100°C, является гидроксильной; 2) по кислородному методу, но с пересчетом избыточной H₂O⁺ на гидроксильную воду по формуле, предложенной В. С. Соболевым (1949):

$$D_x = \frac{2mC - AK}{2m - K},$$

где D_x — молекулярное количество адсорбированной воды; C — атомное количество кислорода в воде; A — атомное количество всего кислорода; m — общее количество кислорода в формуле; K — максимальное количество анионов (OH⁻).

Эти два способа расчета формул применяются широко, особенно второй. Рассчитанные первым способом формулы имеют резко заниженные против теоретических суммы атомов октаэдрической координации. На суммарной гистограмме распределения суммы октаэдрических катионов (рис. 1.8) показаны числа от 0,70 до 2,29 ф. е.; максимумы характеризуются числами октаэдрических катионов 1,70—1,89 ф. е. Наиболее типичные теоретические числа 1,9—2,1 отмечены всего лишь в 75 (около 15% общего количества) анализах. Все это, бесспорно, свидетельствует о неприемлемости этого метода для расчета кристаллохимических формул глауконитов и, следовательно, о недостоверности таких формул.

Формулы, рассчитанные вторым способом, отличаются от описанных выше увеличением числа всех катионов на элементарную полуячейку, в том числе (что проявляется особенно резко) суммы катионов октаэдрической позиции. На суммарной гистограмме (см. рис. 1.8) можно отметить близкое к нормальному распределение сумм октаэдрических катионов с несколько асимметричным правым крылом гистограммы (в сторону

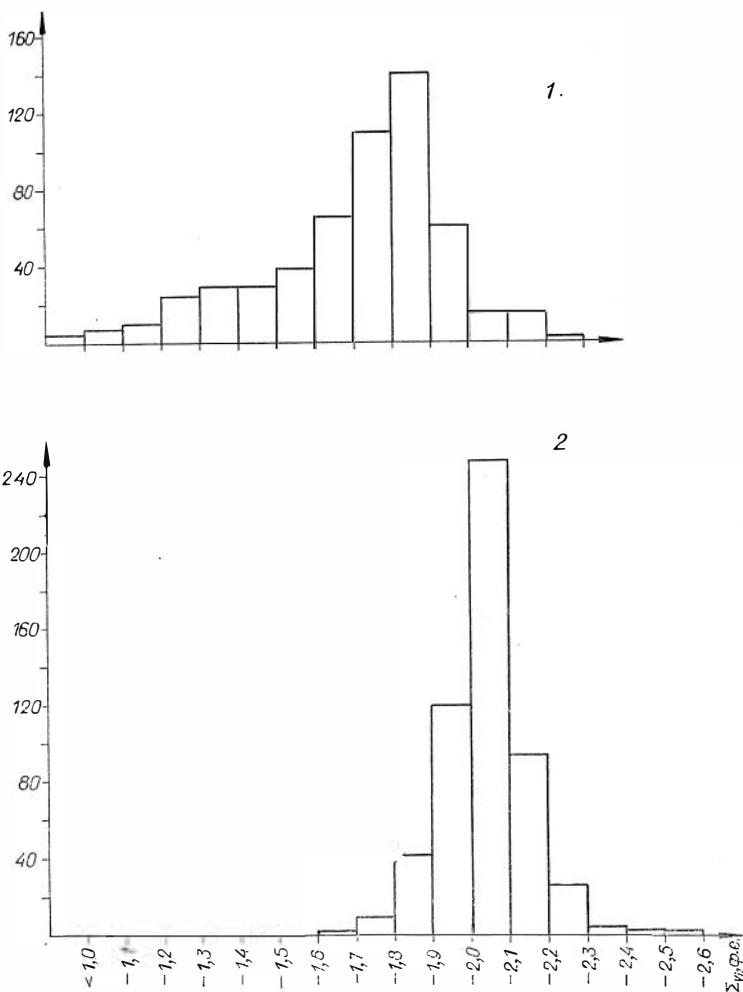


Рис. 1.8. Гистограмма распределения сумм октаэдрических катионов по первому (1) и второму (2) способам расчета формул.

больших значений) с разбросом цифр от 1,65 до 2,57 ф. е. Около 67% составляют суммы октаэдрических катионов, близкие теоретическому числу 2, характерному для диоктаэдрических слюд ($2,00 \pm 0,10$ ф. е.). Менее 10% общего числа анализов составляют суммы менее 1,9 ф. е. Они характеризуют главным образом измененные глаукониты, содержащие примеси гидроокислов железа и других минералов. Почти четвертая часть анализов имеет сумму октаэдрических катионов, превышающую число 2; такие суммы в большинстве случаев не являются ни случайными, ни ошибочными: они характеризуют глаукониты, обладающие одновременно признаками ди- и триоктаэдрических слюд. Подробнее на этом вопросе мы остановимся ниже, при рассмотрении кристаллохимических особенностей минералов группы глауконита.

Третий метод расчета кристаллохимических формул, предложенный М. Хеем (Хее, 1939, в изложении А. Г. Булаха, 1967), основан на определении числа атомов каждого элемента в объеме элементарной ячейки по числу молекул элемента по формуле:

$$N_R = x \cdot \frac{r}{M} \cdot \frac{V_0 \cdot d}{S \cdot 1,6602},$$

где N_R — число атомов элемента R в ячейке; r — весовой процент окисла

R_xO_y в минерале; V_0 — объем элементарной ячейки, Å^3 ; d — удельный вес, г/см^3 ; M — молекулярный вес окисла R_xO_y ; S — сумма анализа, вес. %; 1,6602 — константа при подсчете объема элементарной ячейки в ангстремах; x — коэффициент элемента R в формуле его окисла.

Аналогичным образом находится количество атомов кислорода для каждого окисла, только вместо коэффициента x элемента в формуле его окисла для расчета берется коэффициент y кислорода в формуле того же окисла.

Объем элементарной ячейки подсчитывался по формуле для моноклинной сингонии

$$V_0 = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta.$$

Расчитанная таким образом кристаллохимическая формула минерала использована далее для установления числа z структурных химических формул, или числа формульных единиц в объеме элементарной ячейки. Число z должно быть целым и для глауконита (исходя из модели структуры однослойной слюды) равным 2, как у гидротермального селадонита (Звягин, 1964). Таким образом, этот метод расчета кристаллохимических формул дает возможность уточнить структуру рассматриваемых минералов, что особенно важно для глауконита, структура которого не изучена. Однако использование данных химического анализа затрудняется большой неточностью определения форм воды. Поэтому, как и в кислородном методе мы проводили два варианта расчета: по воде кристаллизационной, соответствующей H_2O^+ , или п. п. п. химического анализа, и по воде, полученной после пересчета избытка конституционной воды на молекулярную.

§ 4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАДАЧИ СТАТИСТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЛАУКОНИТОВ

Решение кристаллохимической задачи складывается из двух частей. Первая — изучение соотношений элементов и реальных изоморфных замещений в минералах из пород сходного состава и близких условий образования, т. е. в формационных типах глауконитов, а также в генетических разновидностях этих типов. Вторая — изменения состава, соотношения химических элементов и изоморфные замещения во всех минералах группы глауконита в целом. Для установления характера взаимозамещений элементов проводился корреляционный анализ. Общее представление о соотношении всех катионов в составе минерала дает матрица парных коэффициентов корреляции.

Линейность связи двух катионов, замещающих друг друга в минерале, делает вполне достаточной оценку силы этой связи с помощью коэффициентов парной корреляции. Изменение соотношений каждой пары элементов под влиянием других элементов оценивалось коэффициентами частной корреляции.

Изоморфные замещения можно считать надежно установленными, если коэффициент парной корреляции приближается к -1 , т. е. фиксируется сильная отрицательная связь между элементами. В таком случае наиболее четко выявляется изо- и гетеровалентный изоморфизм элементов, занимающих одну и ту же структурную позицию. Коэффициент корреляции, приближающийся к $+1$ и фиксирующий сильную положительную связь, может интерпретироваться двояко: 1) катионы образуют устойчивую пару минал при гетеровалентном замещении, например $SiR^{2+} \rightleftharpoons AlFe^{3+}$ в глауконитах; 2) соотношения пары элементов отражают увеличение их содержания в определенных физико-химических условиях осадконакопления. Дополнительные сведения для принятия первой или второй гипотезы дают общие коэффициенты корреляции между суммами

таких катионов. Особый интерес проявление гетеровалентного изоморфизма представляло при рассмотрении группы глауконитовых минералов в целом. Поэтому для иллюстрации характера изоморфизма для всей рассматриваемой группы минералов мы использовали графический метод. Расчеты проведены параллельно и на типовых выборках ограниченного объема, в которые включались анализы, типичные для каждого формационного типа глауконита, и число анализов для каждого бралось пропорционально объему первичной выборки.

Значительную сложность представляет интерпретация слабых связей, как положительных, так и отрицательных, поскольку нередко они отражают ложные или кажущиеся соотношения элементов, искаженные соотношениями элементов с сильными связями. Расчеты коэффициентов частной корреляции с поочередным исключением элементов помогают устранить искажающее влияние наведенных связей и оценить действительные взаимоотношения элементов в минерале.

§ 5. СИСТЕМАТИЗАЦИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА И СЛАГАЮЩИХ ИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Опыт предшествующих исследователей (Добрецов и др., 1971; Соболев, 1964), проводивших статистическую обработку данных химических анализов минералов метаморфических, магматических и вулканических формаций, показывает, что на разных уровнях организации выборок изменяются соотношения катионов не только по величине, но и по знаку. Причины, определяющие вариации состава, разные, поэтому интерпретация соотношений катионов в минералах меняется в зависимости от уровня выборки. Как и все продукты геологических процессов на Земле, глаукониты систематизируются по главному источнику энергии, затраченной на их образование. В связи с этим МГГ сведены в две выборки, кроме общей (число анализов $n = 556$), по близким генетическим классам формаций — осадочных и вулканогенно-осадочных, гидротермальных и магматогенных, — называемые в литературе селадонитами. Группу последних следовало бы разделить на гидротермальные и магматогенные, но из-за малочисленности анализов неосадочных минералов сделать этого нельзя.

Осадочные и вулканогенно-осадочные минералы подвергались дальнейшему разделению по возрасту формаций*: третичные, меловые и т. п., по группам однотипных формаций: терригенные, терригенно-карбонатные и терригенно-кремнистые (независимо от их возраста) и по отдельным формациям, в основу разделения которых положен состав и возраст (схемы 1 и 2, см. также гл. 4), реже (дополнительно) их структурно-тектоническое положение — океан, континент, платформа, геосинклиналь.

Осадочные глауконитоносные формации мы принимаем по Н. С. Шатскому (1954, 1955), однако названия этих формаций несколько изменены и уточнены. Так, Н. С. Шатский называл рассматриваемые формации в целом глауконитовыми, нами принят термин глауконитоносные, поскольку в подавляющем большинстве случаев минералы группы глауконита в породах и последние в формациях не являются преобладающими. Группе «терригенно-глауконитовых» формаций Н. С. Шатского соответствует наша группа терригенных глауконитоносных, «глауконитово-карбонатным» — терригенно-карбонатные глауконитоносные, «глауконитово-опокowym» — терригенно-кремнистые глауконитоносные формации. В названиях «глауконитово-карбонатных» и «глауконитово-опокowych» формаций Н. С. Шатского нам представлялось целесообразным ввести один

* Здесь и в дальнейшем рассматриваются только формации, содержащие минералы группы глауконита, которые мы называем глауконитоносными.

из существенных их признаков, отмеченных ранее и Н. С. Шатским — содержание в них терригенных пород. Отсюда наши названия этих формаций: терригенно-карбонатные, терригенно-кремнистые.

В группу терригенно-глауконитовых (терригенных глауконитоносных, в нашем понимании) Н. С. Шатский включал формации «глауконитовых песчаников», а также терригенные формации, в которых «много пелита». Мы рассматриваем минералы группы глауконита в формациях порознь: терригенно-кварцевых и терригенно-глинистых. В названиях терригенно-карбонатных формаций также в ряде случаев указывается преобладающий тип терригенных пород: песчаный либо глинистый, кварцевый либо аркозовый.

Изменение названий формаций проведено также в связи с уточнением состава слагающих их пород. Так под названием «глауконитово-известняковой» Н. С. Шатский описывал формацию ордовика Прибалтики, которую, как было выяснено, слагают не только известняки, но и доломиты, и относительная роль этих пород в разрезе приблизительно одинаковая. Поэтому мы называем эту (и аналогичные ей по составу) формацию терригенно-доломитово-известняковой глауконитоносной. В связи с этим, если Н. С. Шатский различал среди глауконитово-карбонатных две формации: глауконитово-меловую и глауконитово-известняковую, то мы различаем пять глауконитоносных формаций: терригенно-известняковую, терригенно-доломитово-известняковую, терригенно-меловую, терригенно-гипсоносно-доломитовую и терригенный карбонатный флиш.

Вулканогенно-осадочные формации приняты нами по Г. С. Дзюценидзе (1965) в большинстве случаев с названиями, предложенными этим исследователем. Лишь в одном случае название формаций уточняется нами: Г. С. Дзюценидзе, например, выделяет известняково-вулканогенную формацию, в которой наряду с карбонатными и вулканогенными не меньшую роль играют терригенные и вулканогенно-терригенные породы. Мы называем эти формации терригенно-известняково-вулканогенными.

На территориях, где Н. С. Шатский и Г. С. Дзюценидзе не работали, рассмотренные выше формации (см. схемы 1 и 2) выделены автором предлагаемой работы. Здесь могут быть неточности и условности, которые автор предполагает уточнить в дальнейших своих исследованиях.

Выборки минералов группы глауконита терригенно-глинистых, терригенно-известняковых и терригенно-доломитово-известняковых формаций делятся, в свою очередь, по принадлежности к сероцветным (с пиритом) или пестро-красноцветным (с гематитом) разновидностям. Делается это для того, чтобы выяснить, как изменяется состав МГГ в зависимости от присутствия в них разных минералов, неравновесных с МГГ по физико-химическим условиям образования; возникновение последних может привести к изменению первичного химического состава МГГ.

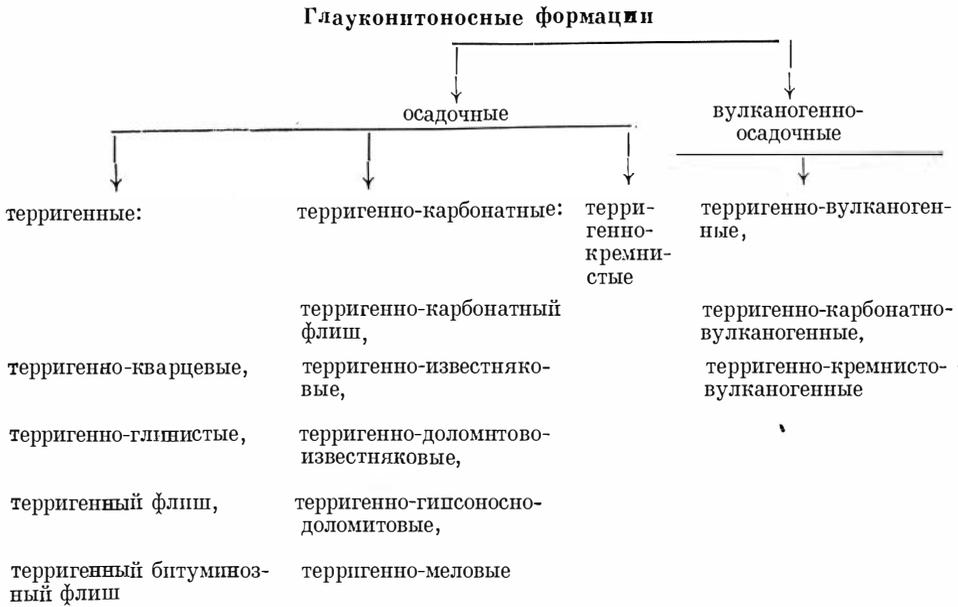
Совершенно очевидно, что принятая автором данной работы схема классификации глауконитоносных формаций не отличается строгостью. Однако автор не занималась специально этим вопросом, а общепринятой классификации осадочных формаций в настоящее время нет.

Все слагающие глауконит элементы объединяются в три группы: макроэлементы, малые элементы и микроэлементы. Макроэлементами автор называет основные минералообразующие элементы, содержание

Схема 1

Генетические классы минералов группы глауконитов и вмещающих их формаций





которых в глауконите всегда выше (или равно) условно принятой точности расчета суммы катионов (т. е. $\geq 0,05$ ф. е., см. следующий параграф). Малые элементы — такие, которые, оставаясь в основном в количестве, меньшем точности расчета суммы катионов, нередко могут достигать содержаний, превосходящих последнюю, т. е. $> 0,05$ ф. е. при максимальных значениях $\sim 0,3—0,5$ ф. е. Содержание микроэлемента всегда значительно уступает точности расчета суммы катионов, т. е. всегда ниже $0,05$ ф. е.

§ 6. СООТНОШЕНИЕ КАТИОНОВ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА

При анализе соотношений катионов необходимо, чтобы их содержание удовлетворяло следующим условиям (Добрецов и др., 1971).

1. Колебания содержащий катионов должны превышать ошибки анализа, т. е. $S_{\text{кат}} < S_{\text{анал}}$.

2. Стандартное отклонение катиона должно быть больше стандартного отклонения суммы катионов, что предопределяется постоянством суммы катионов на элементарную ячейку, при котором однозначная трактовка изоморфных замещений наиболее очевидна. Для минералов группы глауконита в целом это условие не может быть принято, поскольку они не являются строго диоктаэдрическими и отличаются большими дефектами структуры. Ниже будет показано, что сумма катионов является основным формальным признаком для разделения глауконитов на два ряда — алюможелезистый и железомagneзиальный.

3. Среднее содержание катиона должно быть выше стандартного отклонения суммы катионов. Поэтому за стандартное отклонение суммы катионов условно принимается число $\pm 0,05$ ф. е., допустимое для типично диоктаэдрических слюд (Foster, 1969). Элементы с содержанием $> 0,05$ ф. е. рассчитываются как главные минералообразующие, или макроэлементы; при содержании $< 0,05$ ф. е. — как микроэлементы; малые элементы переходят установленный условно порог в $0,05$ ф. е.,

Таблица 1.7
Средние содержания, стандартные отклонения и коэффициенты корреляции * сумм катионов в осадочных минералах

	R^{3+}	R_{VI}^{2+}	$Fe^{3+} + Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + Fe^{2+} + Mg^{2+}$	$Si + Fe^{2+}$	$Al + R_{VI}^{2+}$	$K + R^{3+}$	$K + R_{VI}^{3+}$	$K + R^{3+} + R_{VI}^{3+}$	$2Ca + Na + K$	$Ca + Na$	$Si + Mg$	$Si + K$
R_{VI}^{2+}	$-0,63$												
$Fe^{3+} + Fe^{2+}$	$0,34$	$-0,27$											
$Fe^{3+} + Fe^{2+} + Mg^{2+}$	$-0,34$	$0,75$	$0,40$										
$Si + Fe^{2+}$	$0,47$	$-0,50$	$0,37$	$-0,34$									
$Al + R_{VI}^{2+}$	$-0,14$	$0,67$	$-0,66$	$0,16$	$-0,42$								
$K + R^{3+}$	$-0,53$		$-0,13$	$0,74$	$-0,32$	$0,58$							
$K + R^{3+}$		$-0,64$	$0,41$	$-0,32$	$0,66$	$-0,23$	$-0,38$						
$2Ca + Na + K$	$-0,58$	$0,42$	$-0,25$	$0,23$	$-0,64$	$0,14$	$0,27$						
$Ca + Na$	$-0,64$	$0,55$	$-0,35$	$0,30$	$-0,80$	$0,26$	$0,30$						
$Si + Mg$	$0,14$		$0,21$	$0,19$	$0,73$		$0,27$						
$Si + K$	$0,49$	$-0,58$	$0,38$	$-0,31$	$0,98$	$-0,44$	$-0,27$					$0,75$	
\bar{X}	$1,73$	$0,65$	$1,12$	$1,61$	$3,68$	$1,42$	$1,27$					$4,01$	$4,14$
s	$0,31$	$0,42$	$0,30$	$0,44$	$0,66$	$0,45$	$0,39$					$0,65$	$0,78$

* Оставлены только значимые значения.

Средние содержания, стандартные отклонения и коэффициенты корреляции катионов в осадочных минералах

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	K	ОН	Al _{IV}	nH ₂ O	Al _{VI}	Σ _{VI}
Al	<u>-0,37</u>										
Fe ³⁺	<u>-0,13</u>	<u>-0,69</u>			n=556						
Fe ²⁺	0,01	-0,05	<u>-0,24</u>		r ₀₃ =0,085						
Mg	0,09	<u>-0,14</u>	<u>-0,26</u>	<u>0,20</u>	r ₀₁ =0,11						
K	0,04	<u>-0,22</u>	0,03	<u>0,22</u>	<u>0,22</u>						
ОН	0,03	-0,05	<u>0,19</u>	-0,09	<u>-0,23</u>	-0,09					
\bar{X}	3,64	0,80	0,98	0,16	0,43	0,64	2,65	0,36	0,79	0,44	2,02
s	0,19	0,34	0,30	0,08	0,15	0,13	0,11	0,15	0,46	0,28	0,12

Примечание. Здесь и в следующих таблицах подчеркнуты значимые коэффициенты корреляции.

т. е. их содержания могут быть как больше этого порога (до 0,3—0,5 ф. е.), так и меньше.

Наиболее общее представление о составе глауконита и характере изоморфизма дают суммы равновалентных катионов, занимающих равноценные позиции в структурной ячейке (табл. 1.7). Дополнительные, весьма существенные сведения о соотношениях катионов можно получить из расчетов сумм катионов разных валентностей и различных позиций. Преимущество расчетов для этой цели сумм катионов налицо уже и потому, что все коэффициенты корреляции, за редким исключением, имеют значимые, высокие величины, поэтому мы можем получить вполне отчетливое представление о соотношениях как отдельных катионов, так и их групп. Коэффициенты корреляции отдельных катионов, как и для других минералов (пироксенов — Добрецов и др., 1974; биотитов, флогопитов — Ушакова, 1974; и др.), для глауконитов (табл. 1.8) имеют низкие и часто незначимые величины. Они не дают полного представления об основных схемах изоморфизма, однако могут служить существенным дополнением к характеристике соотношений отдельных катионов, которые по соотношению сумм катионов не выявляются.

Расчитанные суммы катионов (см. табл. 1.7) позволяют представить состав глауконита в виде соотношения $R^{2+} : R^{3+} : SiK : (Ca + Na)$. Эти четыре суммы катионов исчерпывают основной состав катионной части глауконита, его макроэлементов. Следовало бы сюда добавить Ti, F и Li, но определения этих элементов слишком малочисленны, чтобы использовать их для характеристики глаукопитов в целом. Двух- и трехвалентные катионы коррелируются между собой отрицательно; сумма (Si + K) прямо пропорциональна сумме трехвалентных катионов и обратно пропорциональна сумме двухвалентных. Сумма (Ca + Na), наоборот, прямо пропорциональна сумме двухвалентных октаэдрических катионов и обратно пропорциональна сумме трехвалентных катионов. Поэтому общую тенденцию в соотношениях катионов можно выразить формулой $Si \cdot R^{3+} \cdot K \rightarrow R_{VI}^{2+} (Ca, Na)$. Она является суммарным отражением главных схем изоморфизма и не изображается в виде равенства суммарных валентностей катионов. Она позволяет наиболее четко наметить главные схемы изоморфизма и конечные члены изоморфных рядов. Кроме того, общая тенденция в соотношениях катионов может служить одним из главных признаков различий минералов близкого состава, но разного генезиса,

Средние содержания, стандартные отклонения и коэффициенты корреляции сумм катионов в гидротермальных и магматогенных минералах

	$Fe^{3+}+Al$	$Fe^{2+}+Mg$	$Fe^{3+}+$ $+Fe^{2+}$	$Fe^{3+}+$ $+Fe^{2+}+$ $+Mg$	$Si+Fe^{2+}$	$Al+$ $+Fe^{2+}+$ $+Mg$	$K+Fe^{2+}+$ $+Mg$	$K+Al+$ $+Fe^{3+}$	$2Ca+K+$ $+Na$	$Ca+Na$	$Si+Mg$	$Si+K$
$Fe^{2+}+Mg$	$-0,64$											
$Fe^{3+}+Fe^{2+}$	$-0,26$	0,18										
$Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mg$	$-0,50$	$0,58$	$0,88$									
$Si+Fe^{2+}$	$-0,78$	0,28	0,38	0,36							$n=30$	
$Al+Fe^{2+}+Mg$	$0,48$	0,01	$-0,86$	$-0,71$	$-0,56$							$ r_{05} =0,36$
$K+Fe^{2+}+Mg$	$-0,59$	$0,72$	0,10	0,39	0,19	$-0,04$						
$K+Al+Fe^{3+}$	$0,67$	$-0,47$	$-0,27$	$-0,42$	$-0,68$	0,37	0,06					
$2Ca+Na+K$	$-0,14$	$-0,00$	$-0,04$	$-0,01$	$-0,24$	$-0,07$	0,44	0,36				
$Ca+Na$	0,09	$-0,13$	0,03	0,00	$-0,27$	$-0,03$	$-0,29$	$-0,14$	$0,51$	$-0,18$		
$Si+Mg$	$-0,90$	$0,78$	0,19	$0,53$	$0,60$	$-0,31$	$0,55$	$-0,74$	$-0,09$			
$Si+K$	$-0,68$	0,19	0,14	0,18	$0,54$	$-0,41$	$0,69$	0,01	0,40	$-0,38$	0,44	
\bar{X}	1,30	0,86	1,04	1,68	4,09	1,34	1,54	1,97	0,84	0,12	4,52	4,55
s	0,23	0,18	0,32	0,36	0,16	0,37	0,28	0,26	0,23	0,15	0,22	0,24

Таблица 1.10
Средние содержания, стандартные отклонения и коэффициенты корреляции ионов в гидротермальных и магматогенных минералах

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH ¹⁻	nH ₂ O	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Σ ^{VI}
Al	-0,69												
Fe ³⁺	0,42	-0,73											
Fe ²⁺	0,38	-0,32	0,06										$r_{01} = 0,35$
Mg	0,23	-0,53	0,24	-0,04									$ r_{05} = 0,332$
Ca	-0,32	0,15	-0,04	-0,35	0,08								$ r_{01} = 0,435$
Na	0,05	-0,15	0,09	-0,01	-0,06	0,15							
K	0,37	-0,28	-0,14	0,21	0,13	-0,17	-0,05						
OH ¹⁻	0,07	0,00	-0,00	-0,04	0,06	0,25	-0,14	-0,30					
nH ₂ O	-0,31	0,33	-0,20	-0,20	-0,11	0,36	0,06	-0,32	0,46				
Al ^{IV}	-0,81	0,64	-0,07	-0,41	-0,43	0,36	-0,06	-0,48	0,27	0,54			
Al ^{VI}	-0,42	0,94	-0,86	-0,25	-0,56	0,02	-0,15	-0,18	0,04	0,28	0,43		
Σ ^{VI}	-0,44	0,15	0,18	-0,02	0,35	-0,40	-0,39	-0,65	0,19	0,10	0,30	-0,01	
\bar{X}	3,82	0,60	0,81	0,226	0,60	0,06	0,06	0,59	2,49	0,48	0,18	0,42	2,07
s	0,18	0,50	0,31	0,08	0,19	0,05	0,12	0,23	0,61	0,37	0,15	0,39	0,12

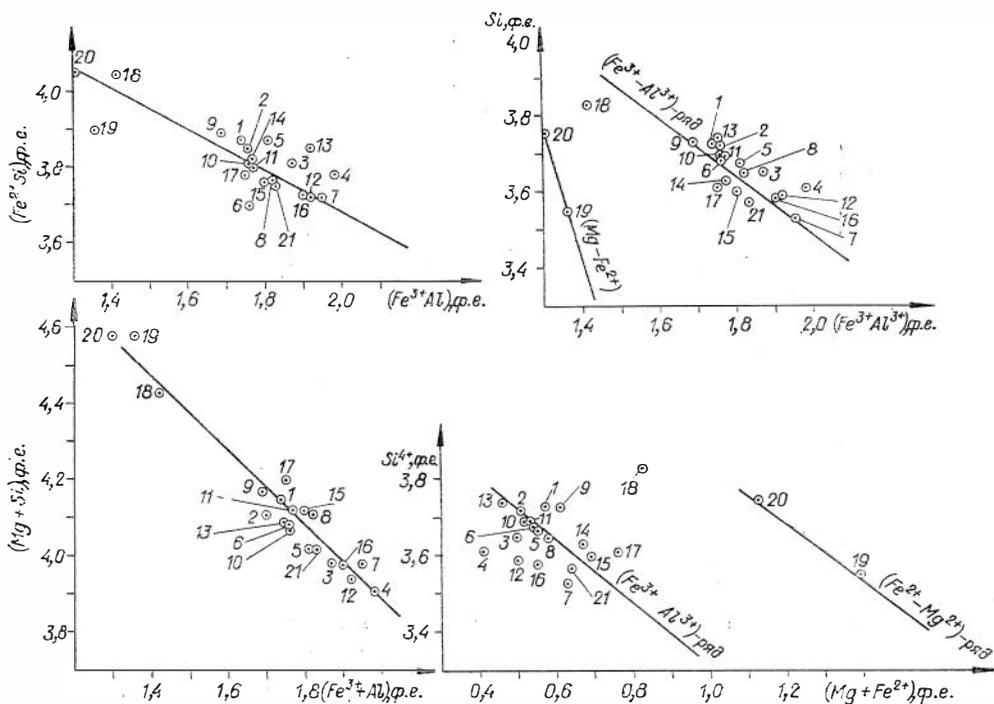


Рис. 1.9. Разделение минералов группы глауконита на ряды R^{2+} и R^{3+} по соотношению кремния с суммой двух- и трехвалентных катионов.

Точки отвечают средним содержаниям катионов в МГГ следующих формаций: терригенно-кварцевая: 21 — современных донных осадков шельфа, 2 — третичная, 3 — мелового возраста, 4 — верхнемеловая, 5 — нижнемеловая, 7 — венд-рифейская; терригенно-глинистая: 22 — современных донных осадков (с вулканогенным материалом), 6 — нижнеордовикская; терригенно-вулканогенная: 1 — третичная; терригенно-вулканогенно-известняковая: 8 — третичная; терригенно-известняковая: 9 — третичная, 10 — мелового возраста, 11 — верхнемеловая, 12 — нижнемеловая; терригенно-меловая, 13 — верхнемелового возраста; терригенно-известняково-ордовикская: 14 — ордовикская; терригенно-известняково-доломитовая: 15 — ордовикская, 16 — ордовикская Восточно-Европейской платформы, 17 — ордовикская Сибирской платформы; гипсоносно-доломитовая: 19 — нижнекембрийская, 20 — верхнерифейская. Под № № 30, 31 и 36 показаны окисленные и железистые (соответственно) МГГ. 18 — минералы гидротермального и магматогенного происхождения.

например осадочного, с одной стороны, и гидротермального и магматогенного происхождения, с другой. Для последних характерна иная схема соотношения катионов $SiR^{2+} K \rightarrow R^{3+}$, которая устанавливается, как и в случае с осадочными глауконитами, по соотношению сумм катионов (табл. 1.9), а также отдельных катионов (табл. 1.10). Са и Na в этом случае отчетливой связи с другими катионами не проявляют, поэтому в общей формуле не учитываются. Вполне определенно можно сказать, что осадочные и гидротермальные минералы отличаются друг от друга общей тенденцией в соотношении главных минералообразующих элементов, что обусловлено, в свою очередь, принципиальным различием главных схем изоморфизма и состава конечных членов изоморфных рядов.

Рассмотрим реальные схемы изоморфизма в осадочных и гидротермальных МГГ. Для этих минералов, как и для слюд в целом, характерна схема $SiK \rightarrow R^{3+}R^{2+}$, которая, наряду со схемами $2R^{3+} \rightarrow 3R^{2+}$, $KR^{2+} \rightarrow R^{3+}$, обеспечивает широкие вариации в соотношении кремния и калия, регулирующих суммарное содержание двух- и трехвалентных катионов в слюдах. Можно наметить четыре типа слюд по соотношению кремния и калия: высококремнистые высококальциевые, высококремнистые низкокальциевые, низкокремнистые высококальциевые и низкокремнистые низкокальциевые; второй и третий типы являются промежуточными между первым и четвертым. В ряду этих схем, общих для всех слюд, в глауконитах и селадонитах проявляется ряд специфических соотношений.

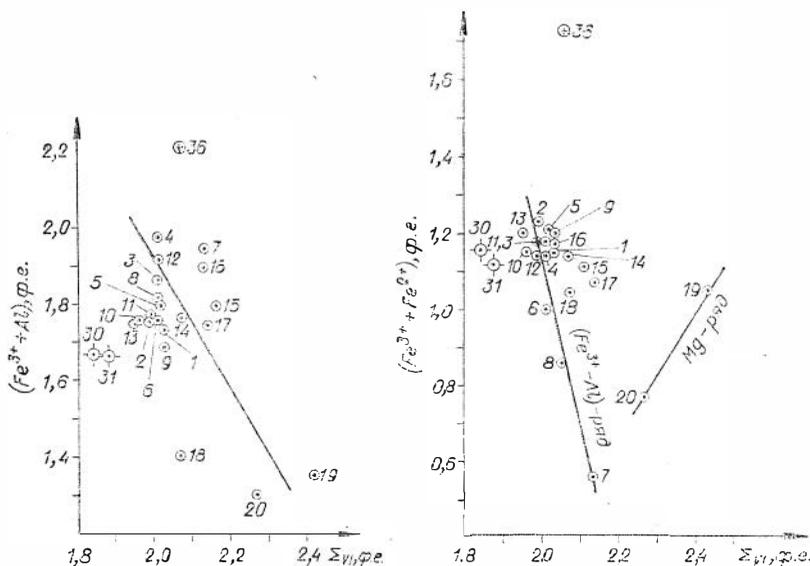


Рис. 1.10. Соотношение суммы трехвалентных катионов и суммы катионов железа с суммой октаэдрических катионов в МГГ. Усл. обозн. см. на рис. 1.9.

Глаукониты характеризуются сильной отрицательной (0,63; см. табл. 1.7) корреляцией двух- и трехвалентных октаэдрических катионов по схеме $2R^{3+} \rightarrow 3R^{2+}$, ведущей к разделению глауконита на два ряда: алюможелезистый (R^{3+}) и железомagneзиальный (R^{2+} ; рис. 1.9—1.11). Отчетливо проявляются обратные соотношения межслоевых катионов ($K \rightarrow Ca, Na$), на основании чего различаются калиевые и кальций-натровые глаукониты. Кроме того, наблюдается совершенный изоморфизм трехвалентных катионов $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ ($r = -0,69$; см. табл. 1.8) и положительная корреляция двухвалентных октаэдрических катионов, образующих минал $Mg \cdot Fe^{2+}$ ($r = +0,20$). Кремний отчетливо отрицательно коррелируется с трехвалентным железом и алюминием, указывая на вероятный изоморфизм по схемам $Si \rightarrow Al$ и $Si \rightarrow Fe^{3+}$. Более четкая отрицательная корреляция двухвалентного железа и магния с трехвалентным железом, при столь невыразительном соотношении их с алюминием ($r_{Fe^{2+}/Al} = 0,05$, $r_{Mg/Al} = -0,14$) свидетельствует о преимущественном проявлении железистого члена в изоморфном ряду $2R^{3+} \rightarrow 3R^{2+}$, что действительно имеет место в природе и отражено в нашей выборке.

В осадочных минералах рассматриваемой группы магний положительно коррелируется с двухвалентным железом, тогда как в гидротермальных и магматогенных — с трехвалентным. Очевидно, при диагенезе в морском бассейне более щелочная среда была и более восстановительной, чего не наблюдается в гидротермальных и магматогенных условиях.

Установленные по коэффициентам корреляции реальные схемы изоморфизма, а также общая тенденция в соотношении катионов в минералах группы глауконита позволяют наметить конечные члены изоморфных рядов (табл. 1.11).

На основании этой таблицы рассматриваемые минералы делятся на калиевые, калий-кальциевые и калий-натровые по составу межслоевых катионов. Среди калиевых по составу тетраэдрических катионов различаются высоко- и низкокремнистые.

Учитывая общую тенденцию в соотношении катионов, а именно — положительную связь кремния с трехвалентными катионами, высококремнистые разновидности следует ожидать среди глауконитов R^{3+} ряда,

т. е. алюможелезистых разновидностей, что фактически и имеет место в природе. Забегая несколько вперед, следует отметить, что максимальное насыщение кремнием ($\bar{Si} = 4,00$) вызвало бы резкий дефицит октаэдрических катионов, что невыгодно в энергетическом отношении. Очевидно, этим можно объяснить общее более низкое содержание кремния в осадочных минералах ($\bar{Si} = 3,64$) по сравнению с гидротермальными ($\bar{Si} = 3,82$); в первых максимальное теоретически возможное насыщение структуры кремнием практически не реализуется. Наибольшее разнообразие состава свойственно октаэдрической позиции, где проявляются две ($2R^{2+} \rightarrow 3R^{2+}$ и $Al \rightarrow Fe^{3+}$) реальные схемы изоморфизма; по составу октаэдрических катионов различаются алюможелезистый член в алюможелезистом ряду и железистомагнезиальный и алюмомагнезиальный в железомagneзиальном ряду.

Гидротермальные и магматогенные минералы, как и осадочные, характеризуются сильной отрицательной корреляцией двух- и трехвалентных катионов ($r_{R^{2+}/R^{3+}} = -0,64$; см. табл. 1.9), свидетельствующей о совершенном гетеровалентном изоморфизме; конечными членами изоморфного ряда $3R^{2+} \rightarrow 2R^{3+}$ являются алюможелезистые и железомagneзиальные разновидности этих минералов (табл. 1.12). Как и в глауконитах, отмечается совершенный изоморфизм трехвалентных катионов $Al \rightarrow Fe^{3+}$ ($r_{Al/Fe^{3+}} = -0,73$), конечными членами этого ряда являются алюминиевая и железистая (Fe^{3+}) разновидности. Магний и двухвалентное железо коррелируются отрицательно, причем значимых величин этот коэффициент достигает в частной корреляции при закрепленных кремнии или трехвалентных катионах. Следовательно, среди группы минералов гидротермаль-

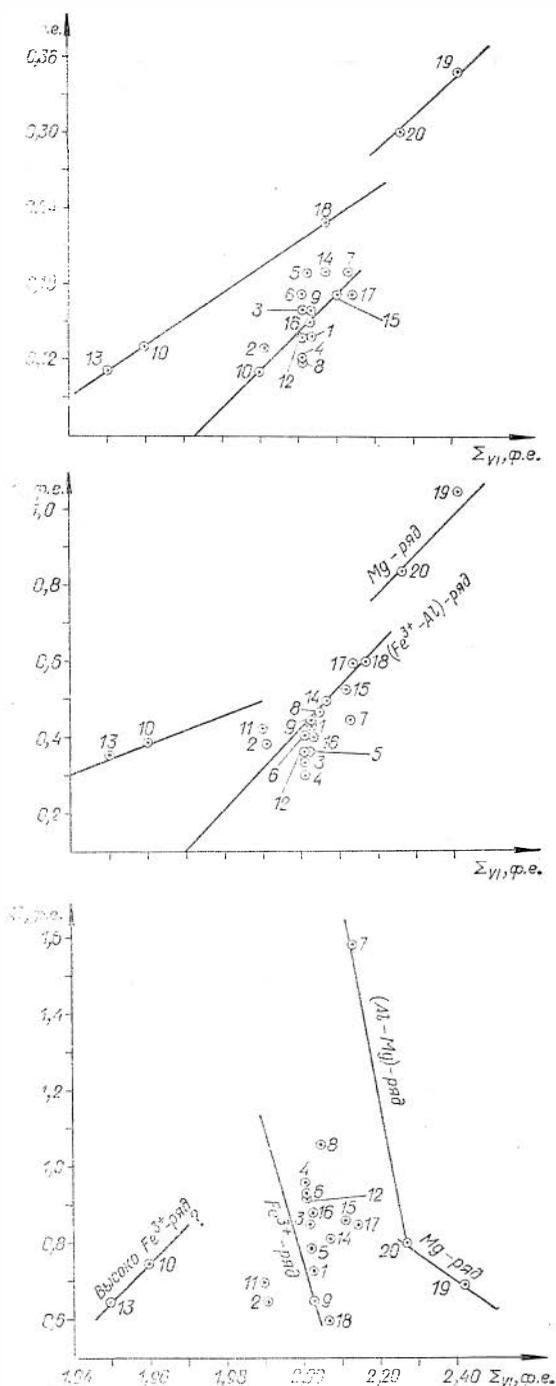


Рис. 1.11. Соотношение двухвалентного железа, магния и алюминия с суммой октаэдрических катионов в МГГ. Усл. обозн. см. на рис. 1.9.

Элементы конечных членов изоморфных рядов осадочных МГГ

Позиция	XII	IV	VI	Ряд
Преобладающий катион конечного члена изоморфного ряда	K	Si, Si(Al, Fe ³⁺) SiAl, SiFe ³⁺	Al, Fe ³⁺ MgFe ²⁺	Алюможелезистый Железомagneзпаль- ный
	K, Na, K, Ca	?	?	

ного и магматогенного происхождения различаются разновидности с максимальным насыщением двухвалентным железом и магнием, которые можно рассматривать как конечные члены изоморфного ряда $Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$. Наконец, наблюдаются прямо пропорциональные соотношения кремния с двухвалентными катионами и обратно пропорциональные — с трехвалентными, т. е. подтверждается изоморфизм по схеме $SiR^{2+} \rightarrow 2R^{3+}$, установленный в селадонитах (Foster, 1969). Таким образом, в отличие от минералов осадочного генезиса в гидротермальных и магматогенных минералах максимальное содержание кремния имеют разновидности с повышенным содержанием двухвалентных октаэдрических катионов — магния либо двухвалентного железа. Максимальное насыщение кремнием тетраэдров может осуществляться при идеальной для диоктаэдрической слюды сумме октаэдрических катионов, равной 2.00 ($R_{1,00}^{3+}R_{1,00}^{2+}$), и этот вариант, будучи энергетически выгодным, легко реализуется в природе: для минералов чрезвычайно характерно содержание кремния в пределах 3.8—4.00, т. е. близких к максимальному насыщению; при этом они характеризуются повышенным содержанием двухвалентных катионов. По той же причине в большинстве случаев гидротермальные и магматогенные минералы отличаются более строгой «диоктаэдричностью» по сравнению с осадочными. Подробнее этот вопрос будет рассматриваться в следующем параграфе.

Существенно различаются между собой минералы осадочного и гидротермального происхождения по соотношению катионов с гидроксильным анионом. В первых $(OH)^{-1}$ положительно коррелируется с трехвалентным железом и отрицательно — с магнием (см. табл. 1.8), во-вторых — отмечается положительная связь с тетраэдрическим алюминием (значимые величины коэффициентов частной корреляции) и отрицательная — с калием (рис. 1.12). Число гидроксильных групп в этих минералах всегда

Т а б л и ц а 1.12

Элементы конечных членов изоморфных рядов гидротермальных и магматогенных МГГ

Позиция	XII	IV	VI
Изоморфный ряд	K (Ca, Na)	Si (Al Fe ³⁺)	$2R^{3+} \rightarrow 3R^{2+}$; $Fe^{3+} \rightarrow Al$; $Fe^{2+} \rightarrow Mg$
Преобладающий катион конечного члена изоморфного ряда	K	Si Si, Al, Fe ³⁺	Fe ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , Al
	K, Na K, Ca	?	?

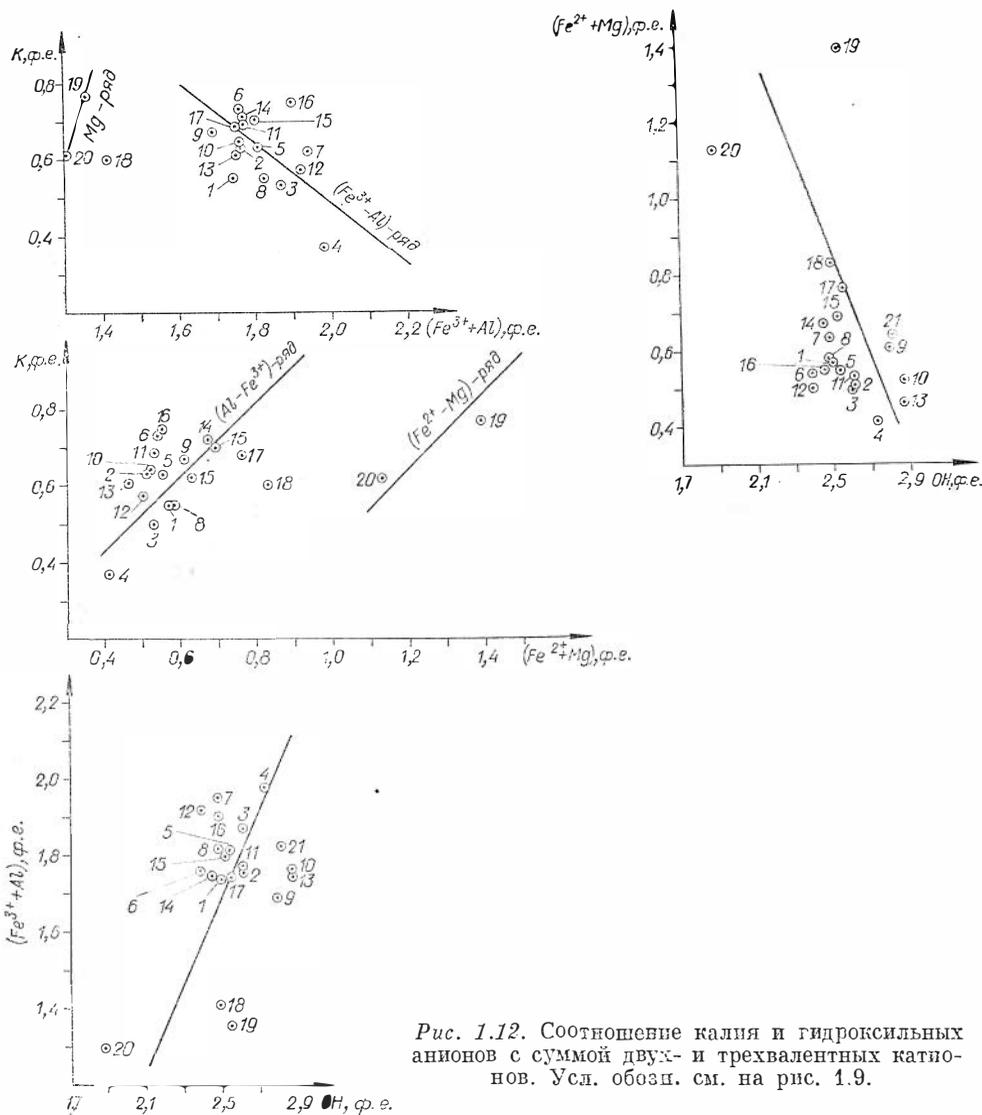


Рис. 1.12. Соотношение калия и гидроксильных анионов с суммой двух- и трехвалентных катионов. Усл. обозн. см. на рис. 1.9.

выше 2,00, характерного для высокотемпературных гидротермальных слюд. Относительно повышенное содержание гидроксила вызывает, по-видимому, высокую дефектность их слюдяной структуры. Однако локализацию дефектов в осадочных и гидротермальных минералах, судя по соотношению гидроксильных групп с катионами, можно предполагать разную: у первых преимущественно в октаэдрическом слое, а у вторых — в тетраэдрическом. Проверка высказанного предположения требует проведения полного структурного анализа рассматриваемых минералов.

Главные схемы изоморфных отношений катионов в калиевых минералах группы глауконита позволяют различать по составу главных катионов 7 типов, соответствующих конечным членам изоморфных рядов. Основные типы рассматриваемых минералов можно выразить следующими теоретическими формулами (табл. 1.13).

В высококремнистых разновидностях межслоевой заряд компенсируется недостатком октаэдрического заряда (он необычно низкий для слюды, равен +5,10), а в низкокремнистых — тетраэдрического (суммарный

Т а б л и ц а 1.13

Допустимые коэффициенты кристаллохимических формул конечных членов рядов изоморфных замещений

№ п/п	Si	Fe ³⁺ _{IV}	Fe ³⁺ _{VI}	Al _{VI}	Fe ²⁺ _{VI}	Mg _{VI}	K _{XII}
1	4,0	—	1,7	—	—	—	0,9 г
2	4,0	—	—	1,7	—	—	0,9 г
3	4,0	—	—	—	2,5	—	1,0 с
4	4,0	—	—	—	—	2,5	1,0 с
5	3,4	0,6	2,0	—	—	—	0,6 с
6	3,4	0,6	—	2,0	—	—	0,6 с
7	3,4	0,6	—	1,0	0,5	1,0	0,6 г

Примечание. г — осадочный; с — гидротермальный и (или) магматогенный.

октаэдрический заряд в данном случае обычный для слюды и равен +6).

Составы природных минералов легко могут быть выражены в виде определенного соотношения указанных конечных членов.

§ 7. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА. ОСНОВНЫЕ РАЗЛИЧИЯ МИНЕРАЛОВ ОСАДОЧНОГО И ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ГЕНЕЗИСА

Важнейшей задачей классификации в минералогии является выделение минерального вида. В. С. Соболев (1949) считает видом минеральные индивиды, обладающие однотипной структурой и составом, изменяющимся в определенном пределе, образующиеся в определенных интервалах температуры и давления. Д. П. Григорьев (1956, 1961), давая близкое определение минерального вида, опускает такой признак вида, как физико-химические условия его образования. А. С. Поваренных (1966), отмечая специфику современного этапа развития минералогии, считает, что основным критерием выделения минерального вида является тождество химического состава и внутреннего строения минералов. Химические границы минерального вида должны намечаться как разрыв непрерывности изменения состава минералов, определяемого изоморфными замещениями элементов. Структурной границей минеральных видов одного состава является тип структуры (структурная группа). Как и В. С. Соболев, А. С. Поваренных (1966, с. 72) признает, что минеральный вид характеризуется «равновесным существованием в определенных термодинамических условиях земной коры».

Г. Б. Бокий (1974) отмечает, что в настоящее время нет определения, которое признавалось бы большинством исследователей. В протоколе Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации от 22. VIII. 1972 г. сказано, что «этот вопрос остается, потому что у нас нет надежды точно решить его, так как он является весьма общим. Все предлагаемые определения, без исключения, приводили к непреодолимым трудностям, когда они рассматривали все частные случаи. Чтобы их разрешить, надо рассмотреть один за другим все разнообразие минералов, собрать их в ряды и в ограниченные группы» (цитируется по Г. Б. Бокью, 1974, с. 735).

Практическую доработку классификации минералов Г. Б. Бокий видит в более четком, чем существует в настоящее время, отборе индивидов, принадлежащих к определенному множеству, т. е. виду, а не в изменении определения вида. Для каждого вида необходимо знать химические, физико-химические и физические свойства минералов, а также физико-хими-

ческие условия их появления, существования, изменения и исчезновения. Г. Б. Бокий предлагает называть видами химические соединения постоянного состава; фактически такое соединение реально существует в фазе, так как все природные (и искусственные) химические соединения не являются идеально чистыми, все они содержат примеси, но один (хотя бы) компонент должен резко преобладать. ●особенностью минерального царства являются непрерывные переходы между объектами классификации, находящимися на одном уровне. Поэтому граница между минеральными видами проводится условно. Непрерывный переход одного минерального вида в другой позволяет, как справедливо отмечает Г. Б. Бокий, выделять «междувидовую разновидность», за которую в двухкомпонентной системе можно принять содержание элемента 75 и 25%, т. е. когда отношение компонентов меньше, чем 3 : 1, для трехкомпонентной системы — 60 и 20%, для четырехкомпонентной — 15 и 16,6%. При сходстве состава, структуры и других физических свойств различаются внутривидовые разновидности на основе различий по некоторым физическим свойствам — цвету, форме кристаллов и т. п.

Рассмотренные Г. Б. Бокием определения и схемы выделения вида и разновидности отличаются широтой подхода, строгостью логических выводов и конкретностью. Они указывают конкретные пути улучшения классификации минералов как на разных уровнях организации (семейство, род, вид), так и на одном уровне (виды и его границы) на основе существующих определений понятия о минеральном виде. С данных позиций рассмотрим конкретный материал по минералам группы глауконита.

Природные минералы, соответствующие составу конечных членов, т. е. преимущественно однокомпонентные в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях, в настоящее время фактически неизвестны. Попытка синтезировать их при нормальных температурах и давлениях не привели к успеху. Одна из причин неудачи — синтез проводился из расчета состава не конечных членов изоморфных рядов, а случайных промежуточных членов, расшифровка условий образования которых чрезвычайно сложна и, вероятно, не может быть однозначной.

Согласно общим схемам изоморфизма, установленным на основании корреляционных соотношений элементов в глауконитах, можно наметить предельное количество главных разновидностей высококремнистых слюд неповторяющегося состава в системе двух тетраэдрических ($Si \rightarrow R^{3+}$) и двух (трех и т. д.) октаэдрических катионов. Принцип выделения разновидностей может быть основан на ведущем катионе, содержание которого удовлетворяет нескольким условиям. Ведущий двухвалентный катион должен составлять 1,5 ф. е. хотя бы потому, что это содержание является предельно высоким для низкокремнистого низкокалийного конечного члена, октаэдрический заряд которого достигает + 6,0; таким образом, число это определяется возможностью структуры диоктаэдрического типа. При таком содержании двухвалентный катион всегда будет превышать содержание любого другого. В высококремнистых высококалийных минералах ведущий трехвалентный катион должен составлять более 1,0 ф. е., в низкокремнистых низкокалийных — более 1,2 ф. е.; для первых можно принять 1,1 ф. е., для вторых — 1,3 ф. е. (табл. 1.14). Эти содержания ведущих катионов являются оптимальными для установления видов и однозначного отнесения индивида к определенному конечному члену изоморфного ряда. Границы состава выделенных конечных членов и главных разновидностей могут быть приняты по серединам наметившихся интервалов, соответствующих области недоверности. С учетом принятых условий классификации можно получить 41 разновидность рассматриваемых слюд — предельно возможное количество на основе установленных главных схем изоморфизма с учетом возможностей диоктаэдрической структуры.

В табл. 1.14 включены минералы, установленные на основании реальных корреляционных связей в минералах группы глауконита, а также

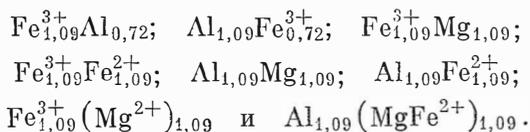
Классификация минералов группы глаукогнита ($4,0 \geq Si \geq 3,4$) на основе главных схем изоморфных соотношений катионов

Конечный высококремнистый высококальциевый член			Конечный низкокремнистый низкокальциевый член		
Общая формула	Границы состава вида	Разновидности (и их номера по порядку)	Общая формула	Границы состава вида	Разновидности (и их номера по порядку)
$Si_4R_{1,7}^{2+}K_{0,9}$	Fe^{3+} (глаукогнит) $R_{0,6}^{3+}$ $Si_4Fe_{1,4}^{3+}K_{0,9}$ $R_{0,9}^{2+}$	1*	$Si_{3,4}R_{0,6}^{3+}R_{2,0}^{2+}K_{0,6}$	Fe^{3+} (глаукогнит) $R_{0,7}^{3+}$ $Si_{3,4}R_{0,6}^{3+}Fe_{1,3}^{3+}K_{0,6}$ $R_{1,0}^{2+}$	26*
		2			27
		3*			28
		4*			29
		5			30*
	Al (сколлит) $R_{0,6}^{3+}$ $Si_4Al_{1,1}R_{0,6}^{3+}K_{0,9}$ $R_{0,9}^{2+}$	6*	$Al_{0,7}$ $Fe_{0,7}^{3+}$ $Mg_{1,05}$ $Fe_{1,05}^{2+}$ $(MgFe^{2+})_{1,05}$	31*	
		7		32	
		8*		33	
		9*		34	
		10		35*	
$Si_4R_{2,3}^{2+}K_{1,0}$	Fe^{2+} $R_{1,0}^{2+}$ $Si_4Fe_{1,5}^{2+}K_{1,0}$ $R_{0,7}$	11	Fe^{2+}	36*	
		12		37*	
		13*		38*	
		14		39*	
		15*		40	
	Mg (селадонит) $R_{1,0}^{2+}$ $Si_4Mg_{1,5}^{2+}K_{1,0}$ $R_{0,7}$	16*	Mg (селадонит)	39*	
		17		40	
		18		41	
		19		42	
		20*		43	
Mg, Fe^{2+} (булайинит) $R_{1,0}^{2+}$ $Si_4(Mg, Fe^{2+})_{1,5}^{2+}K_{1,0}$ $R_{0,7}$	21*	$(MgFe^{2+})_{1,05}$ $Fe_{1,0}^{3+}$	44		
	22*		45		
	23*		46		
	24*		47		
	25**		48		

Примечание. Очевидно, можно допустить формулу с более низким кремнием: $Si_{3,2}Al_{0,8}R_{2,0}^{3+}K_{0,8}$, но этот член уже не будет минимальным по катиону. Будет приближаться к мусковиту; минерал 3,2—3,4 ф. с. кремния может считаться областью недовостороннего различия низко- и высококремнистых слюд. Значительной помешать теоретически невозможно, но в природе не установленные разновидности.

разновидности (отмечены звездочками), которые могут быть встречены среди других высококремнистых слюд, например, иллитов, железистых иллитов, фенгитов и т. п. Минералы осадочного глауконита, согласно главным схемам изоморфизма, тяготеют к первому и четвертому секторам, т. е. $\text{Si}_4\text{R}_{1,7}^{3+}$ и $\text{Si}_{3,4}\text{R}_{0,6}^{3+}\text{R}_{1,5}^{2+}\text{R}_{1,0}^{3+}$; гидротермальные и магматогенные — ко второму и третьему. Таким образом, сходство минералов разного генезиса более всего проявляется в соотношениях трехвалентных катионов между собой и соотношениях двух- и трехвалентных катионов; они различаются по соотношению SiR с двух- и трехвалентными катионами, а также двухвалентных катионов (Mg , Fe^{2+}) между собой.

При меньших содержаниях ведущего катиона принцип его как такового не будет соблюдаться, поскольку численно, например, ведущий трехвалентный катион будет уступать двухвалентному уже при $\text{R}^{3+} = 1,0$ (когда R^{2+} в низкокремнистых минералах будет равен 1,05 ф. е., т. е. уже выше, чем содержание ведущего катиона). Однако принадлежность минерала к определенному конечному члену не вызывает сомнений до тех пор, пока R^{3+} не снизится до половины содержания конечного члена, т. е. $\text{R}^{3+} = 0,85$ ф. е., а R^{2+} соответственно до 1,25 ф. е.; при этих содержаниях минералы рядов R^{2+} и R^{3+} не различаются, а число разновидностей высококремнистого высококалийевого конечного члена сократится до 8 вместо 20. Если в низкокремнистом низкокалийевом конечном члене принять $\text{R}^{3+} = 1,2$ ф. е., то число разновидностей сократится с 14 до 8, так как часть из них перейдет в пограничное поле — поле недостоверности. Если перейти к средним содержаниям кремния ($\text{Si} = 3,7$ ф. е.) и калия ($\text{K} = 0,75$ ф. е.), то в интервале содержаний $\text{R}^{3+} = 1,09$ и $\text{R}^{2+} = 1,09$ мы вместо 41 получим минимальное число разновидностей минералов, равное 8:



Это будет поле минимальной достоверности принадлежности минерала к тому или иному концу изоморфных рядов. В последнем случае большую помощь может оказать корреляционный анализ, который является надежной основой в установлении состава конечных членов изоморфных рядов, тогда как расчеты средних содержаний без выявления соотношений катионов затушевывают принципиальные различия минералов. Достаточно сказать, что сумма октаэдрических катионов по среднему составу глауконита равна 2,02 ф. е., т. е. близка идеально диоктаэдрической, тогда как сумма катионов, рассчитанная по соотношению катионов, варьирует от 1,7 до 2,5 ф. е.

Подводя итог анализу схемы классификации, можно сказать, что минералы, ранее относимые отдельно как к глаукониту (осадочные), так и к селадониту (гидротермальные), по генетическому принципу действительно несут общие, очевидно, генетические признаки, но вместе с тем совершенно очевидно, что ни глауконит, ни селадонит во всем разнообразии описанных под этими названиями минералов не могут считаться минеральными видами: оба термина отвечают целой группе минеральных видов: 3 среди осадочных (Al , Fe^{3+} и $\text{Mg} \cdot \text{Fe}^{2+}$) и 4 среди магматогенных и гидротермальных (Al , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg). Для названия минералов группы глауконита нами были взяты уже известные термины, которые используются разными исследователями в совершенно разных смыслах: одними — для минералов разного генезиса, другими — для разного состава. Автор вслед за Е. К. Лазаренко, Е. П. Соколовой, К. Смуликовским принимает второе понимание этих терминов. Конечному Al члену близок **сколит**, Fe^{3+} члену — **глауконит**, Mg^{2+} конечный член может быть назван собственно **селадонитом**; без названия остаются Fe^{2+} и (MgFe^{2+}) конечные члены. По-

следний обнаружен автором (Николаева, 1971), предлагаем для него название **булайинит** (по названию булайской свиты, где этот минерал был впервые установлен). Железный Fe^{2+} минерал остается пока без собственного названия.

Здесь не рассматриваются минералы, промежуточные по соотношению кремния и калия: высококремнистые низкокалийевые и низкокремнистые высококалийевые. К ним, по-видимому, могут быть отнесены фоллоиды (Smulikowski, 1954), железистые иллиты (Коссовская, Дриц, 1971), фенгиты, иллиты, серициты. Во всех минералах преобладает октаэдрический алюминий. Слюды отличаются не только составом, но и парагенезисами минералов и, следовательно, условиями образования. Подробнее на их характеристике здесь не останавливаемся; можно лишь высказать предположение, что корреляционный анализ поможет выявить общие кристаллохимические и генетические (групповые) особенности этих минералов.

Основные отличия рассмотренной классификации высококремнистых слюд от предложенных ранее заключаются в следующем:

1. По-новому вычленен объект исследования. Объектом исследования являются высококремнистые слюды с содержанием кремния 4,0—3,4 ф. е. Интервал содержаний кремния 3,4—3,2 ф. е. является пограничной областью, или областью недоуверного различия высоко- и низкокременнистых слюд. К последним относятся мусковит, биотит, флогопит и другие хорошо известные минералы, нижний предел содержания кремния в которых, судя по биотитам (Ушакова, 1971), опускается до 2,45 ф. е., а не до 3,00, как принимается многими в настоящее время. Высококременнистые слюды — минералы группы глауконита рассматриваются как самостоятельные минералы, имеющие не только специфические генетические особенности, но и диагностические признаки, позволяющие отличать эти минералы от гидратированных разновидностей низкокременнистых слюд.

2. Виды минералов и границы их составов устанавливаются по принципу конечных членов и ведущих катионов на основании главных схем изоморфизма, выявленных корреляционным анализом. Средние содержания не пригодны для классификации, средние составы оказываются близкими пограничной области конечных членов, т. е. они попадают фактически в область недоуверного различия конечных членов изоморфного ряда. В таком случае границы состава минералов задаются произвольно и они оказываются весьма далекими от фактически существующих. Предложенная классификация показывает, что высококремнистые слюды могут быть диоктаэдрическими или ди-триоктаэдрическими с максимальным числом октаэдрических катионов 2,5 ф. е. Близкие триоктаэдрическим минералы (с суммой октаэдрических катионов более 2,5 ф. е.) можно ожидать только вблизи нижнего предела содержаний кремния ($Si < 3,4$ ф. е.), т. е. в области недоуверного различия высоко- и низкокременнистых слюд, и потому неясно, следует ли их рассматривать как «хвосты» низкокременнистых слюд или как аналоги высококремнистых слюд. Вопрос требует доработки.

3. Предложенная классификация позволяет различать более четко, чем это делалось до сих пор, как формальные — минералогические, так и генетические — специфические черты состава рассматриваемых минералов, тогда как на существующих в настоящее время классификациях гидрослюд такую задачу решить не удавалось.

4. Средний теоретический состав МГГ определяется точкой схождения состава основных разновидностей, являющейся точкой пересечения границ изоморфных рядов.

5. Конкретные химические анализы минералов группы глауконита показывают, что природные индивиды соответствуют обычно разновидностям в нашей схеме классификации, поскольку ведущий катион октаэдрического слоя составляет 1,0—1,1 ф. е., редко более. Можно отметить

лишь присутствие железистого вида. Аллюминиевому виду (конечному члену изоморфного ряда) в природе ближе всего иллит, однако без выяснения общей тенденции изоморфных отношений элементов в иллитах отношение последних к рассматриваемой группе было преждевременным. Следует подчеркнуть, что к минералам группы глауконита не следует относить тонкодисперсные глинистые минералы на основании частных химических анализов, так как генетическая трактовка таких минералов не является однозначной, а кристаллохимически они практически не исследованы.

6. Несмотря на разные условия (по крайней мере температурные) образования осадочных и гидротермальных минералов, сходство в их химическом составе значительное, а различия нередко оказываются не существенными и вполне допустимыми в пределах одного вида предлагаемой классификации (например, железистого или алюминиевого). Очевидно, генезис (осадочный или гидротермальный) не может рассматриваться как обязательный признак минерального вида, а лишь его разновидности. Причина этого имеет глубокие корни: границы качественного перехода разных свойств минерала не должны совпадать, допустимо и расхождение химического состава, структуры, характера взаимодействия атомов, выявляемые спектрами ИК, ЯМР, ЭПР и т. д., а также параметров среды минералообразования. Иначе говоря, можно различать химический, структурный и т. п. виды, химическую, структурную, генетическую и другие разновидности минералов. Отсюда следует и обратный вывод: не всегда однозначно можно делать вывод о генезисе минерала, зная лишь основной его химический состав или структуру; столь же осторожно следует быть с выводами, если состав индивида близок границам вида или разновидностей, что особенно характерно для природных минералов рассматриваемой группы.

§ 8. СУММА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КАТИОНОВ И «СТЕПЕНЬ ДИОКТАЭДРИЧНОСТИ» МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА

Сумма октаэдрических катионов в глауконитах варьирует от 1,6 до 2,4 ф. е. (см. рис. 1.8), т. е. значительно отклоняется от теоретической суммы октаэдрических катионов ($2,00 \pm 0,02$ ф. е.), характерной для строго диоктаэдрических слюд типа мусковита, но близко совпадает с расчетами крайних членов по схемам изоморфизма. Намечаются определенные соотношения суммы октаэдрических катионов и основных ионов кристаллохимической формулы (см. рис. 1.10—1.11) для минералов группы глауконита в целом: всегда сильная прямо пропорциональная зависимость ее от магния и несколько менее четкая — от числа ионов двухвалентного железа (или их суммы) и калия и всегда четко обратно пропорциональная числу ионов кремния. Алюминий и трехвалентное железо коррелируются с суммой октаэдрических катионов противоположными по знаку коэффициентами: если железо положительно, то алюминий — отрицательно, и наоборот. Прямая зависимость суммы октаэдрических катионов от калия (включая глаукониты с максимальным значением этой суммы, см. табл. 1.15, выборки 19 и 35) показывает, что анализируемые глаукониты не содержат механической примеси триоктаэдрических бескальциевых минералов (например, хлоритов). Нет необходимости также считать, что значительная часть двухвалентных ионов (в частности, как считала М. Фостер, магния) находится в межслоевом пространстве в обменной форме, поскольку при максимально высоком для глауконитов содержании калия (0,7—0,9 ф. е. на элементарную полуячейку) число ионов магния в обменной форме могло бы составлять сотые, максимум 0,1—0,2 ф. е.; фактически же число ионов магния достигает 1,0—1,1 ф. е., что допустимо лишь для катионов октаэдрической координации.

Коэффициенты корреляции, средние содержания и стандартные

Ионы	21	22	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	.166	-.501		-.692	-.611		-.773	-.145	-.311	-.557	-.662
Ti	.372	.018		.182	.080		-.196	.282	.350	.612	-.192
Al	.019	-.626		.370	.481		.570	-.115	-.180	.611	.606
Fe ³⁺	-.217	.763		.126	-.053		.104	-.056	.144	-.513	-.450
Fe ²⁺	.109	-.394		.142	.188		-.010	.651	.844	-.357	.354
Mg	.539	.643		.639	.554		.295	.726	.285	.652	.116
Ca	-.636	-.493		-.800	-.340		-.267	-.373	-.357	-.128	-.434
Na	-.046	-.700		-.375	-.616		-.229	-.278	.368	.267	-.362
K	-.246	.403		-.017	-.121		.639	-.370	-.542	-.671	-.292
Li	.280	.487		.165	.279		—	.332	.103	—	—
ОН ⁻	-.223	.035		-.171	-.171		.276	-.038	.133	.617	-.260
F	.082	.306		.353	.236		—	.349	.049	—	—
H ₂ O	.088	.596		.163	.188		-.034	-.545	-.073	-.785	.054
Число анализ- зов	42	9	12	29	32	12	20	32	18	9	20
\bar{X}	2,037	2,033		1,991	2,012		2,016	2,011	2,134	2,048	2,030
s	0,080	0,048		0,097	0,093		0,064	0,052	0,082	0,034	0,077

Примечание. Номера группы формационных выборок анализов сохраняются во всех

Кроме того, минералы магнезиального ряда имеют ИК-спектры, типичные для триоктаэдрической слюды (см. рис. 2.1), хотя межплоскостные расстояния 060 остаются в пределах 1,517—1,520, т. е. в типичных для глауконитов пределах, а сумма октаэдрических катионов $2,4$ (среднее содержание для выборки 19, табл. 1.15). Таким образом, вблизи пограничных значений суммы октаэдрических катионов ди- и триоктаэдрических слюд минералы обладают двойственными чертами структуры — ди- и триоктаэдрического типов. Можно сказать, что это область недостоверного различия ди- и триоктаэдрических структур. По природе своей они должны быть дефектными структурами внедрения. Увеличение суммы октаэдрических катионов вполне определенно свидетельствует в пользу гетеровалентного замещения по схеме $2R^{3+} \rightarrow 3R^{2+}$, за счет чего и проявляется сильная положительная связь суммы октаэдрических катионов с двухвалентными катионами (особенно с магнием). При заметном влиянии замещения второго типа ($SiR^{2+} \rightarrow 2R^{3+}$) сумма октаэдрических катионов становится прямо пропорциональной трехвалентному катиону; таким катионом в осадочных минералах чаще всего является трехвалентное железо, в гидротермальных — алюминий и железо (см. табл. 1.15, выборки 18 и 19). Для среднего состава глауконита (см. рис. 1.11), в котором количество кремния равно 3,6 ф. е., среднее число октаэдрических катионов для алюможелезистого ряда составит 2,07 ф. е., а для магнезиального — 2,36 ф. е. Максимальные суммы октаэдрических катионов при содержании кремния 3,4 ф. е. для магнезиального ряда составят 2,53 ф. е., для алюможелезистого — 2,25 ф. е. Минимальные значения примет сумма катионов в высококремнистых глауконитах ($Si = 4,0$ ф. е.): 1,68 ф. е. для алюможелезистого и 2,02 ф. е. для магнезиального рядов. Такие отклонения суммы октаэдрических катионов от теоретического числа ($2,00 \pm 0,02$) строго диоктаэдрических слюд показывают вполне определенно, что ми-

ОТКЛОНЕНИЯ СУММЫ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КАТИОНОВ В ГЛАУКОНИТАХ

10	11	12	13	34	15	35	17	19	18	Ионы
-.436	-.196		-.404	.223	-.252	-.203	-.184	-.809	-.445	Si
-.376	-.594		.303	-.903	-.363	-.023	-.414	-.890	-.059	Ti
.141	-.216		.255	.131	.001	-.371	-.013	-.985	.156	Al
.330	.396		-.432	-.280	-.295	-.004	.006	.858	.177	Fe ³⁺
-.106	-.028		.864	.116	.555	.398	.117	.997	-.022	Fe ²⁺
.197	.514		.659	.119	.915	.891	.258	.917	.355	Mg
-.475	-.708		-.062	.061	-.221	.345	-.244	-.838	-.101	Ca
-.578	.186		-.664	-.003	.330	-.208	.456	-.046	-.394	Na
-.069	.139		.238	-.233	-.293	.400	.211	.884	-.647	K
—	—		—	—	.665	.812	.302	-.161	—	Li
-.371	-.254		-.110	-.316	.338	-.005	.710	.665	.192	OH ⁻
—	—		—	—	.559	.766	.116	.922	—	F
.198	.466		-.094	-.074	.367	.541	.994	.146	.105	H ₂ O
71	27	15	19	26	44	32	29	3	35	Число анализов
1,961	1,989		1,945	2,146	2,106	2,202	2,140	2,415	2,068	\bar{X}
0,070	0,051		0,094	0,089	0,079	0,091	0,068	0,043	0,118	s

таблицах и на рисунках.

нералы группы глауконита не могут считаться строго диоктаэдрическими. Минералы группы глауконита являются дефектными диоктаэдрическими слюдами: сумма октаэдрических катионов меньше 2,00 (до 1,7 ф. е.) допускает дефектные структуры вычитания; сумма октаэдрических катионов, превышающая 2,00 (до 2,50 ф. е.), допускает дефектные структуры внедрения с элементами перехода от ди- к триоктаэдрическому типу. Строгая диоктаэдричность при сумме октаэдрических катионов, равной 2,00 ф. е., является лишь частным случаем для осадочных глауконитов.

Гидротермальные минералы (рис. 1.9—1.11, точка 18; рис. 1.13) достаточно четко индивидуализируются среди осадочных, занимая как бы промежуточное положение между представителями алюможелезистого и магнезиального рядов.

В отличие от осадочных известные в природе гидротермальные и магматогенные минералы являются представителями высококремнистой разновидности; максимальное число атомов кремния, близкое 4,0 ф. е., достигается при сумме октаэдрических катионов, равной 1,92 ф. е. (сравните с 1,68 ф. е. для осадочных минералов алюможелезистого и 2,02 ф. е. — магнезиального ряда). Теоретически вполне допустимо присутствие среди них высококремнистых конечных членов с суммой октаэдрических двухвалентных катионов, равной 2,5; такой же предел суммы октаэдрических катионов характерен для осадочных минералов железомagneзиального ряда. Высококремнистые гидротермальные минералы нередко близки строго диоктаэдрическим слюдам (сумма октаэдрических катионов приближается к 2,0). Однако строгая диоктаэдричность гидротермальных минералов, как и в случае осадочных, может рассматриваться лишь как частный случай. Структуре первых должны быть свойственны те же дефекты, и что структуре вторых.

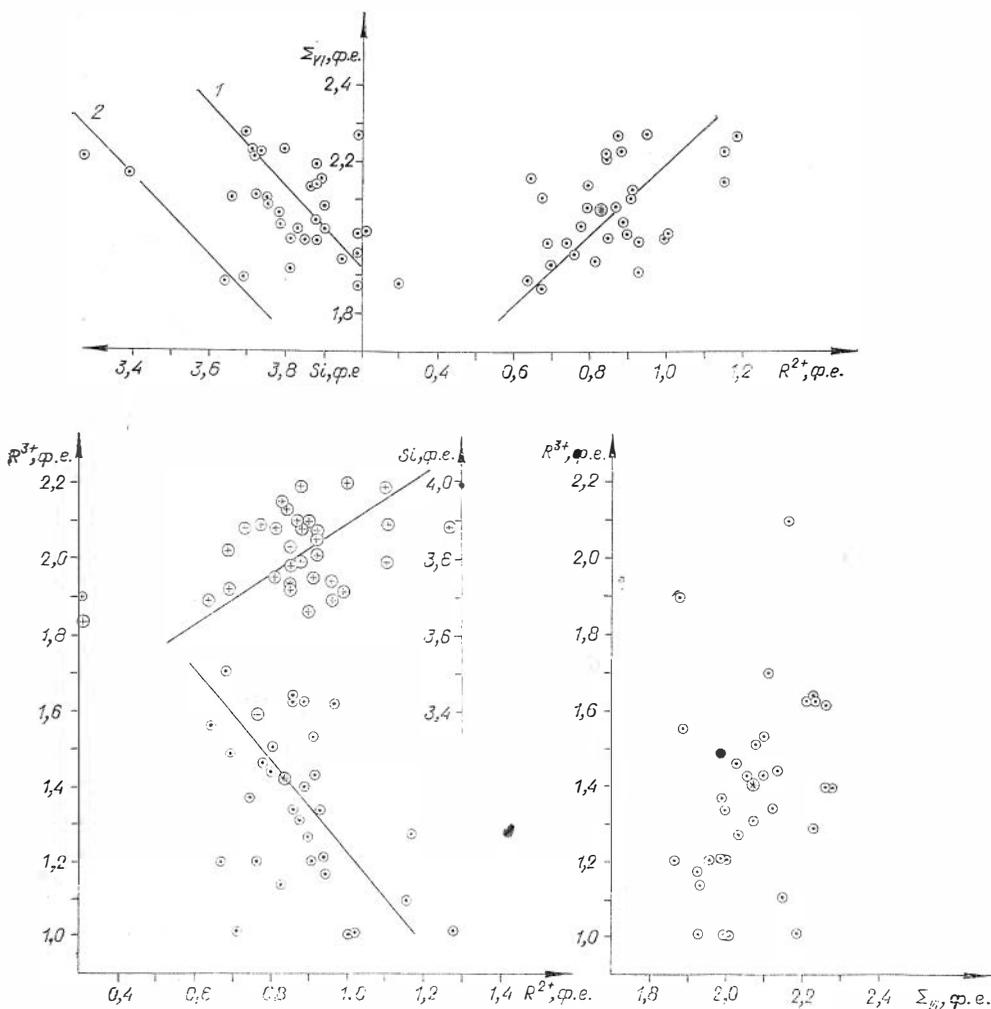


Рис. 1.13. Соотношения катионов в минералах гидротермального и магматогенного происхождения. Точки и крестики отвечают единичным анализам. Звездочками показаны средние содержания.

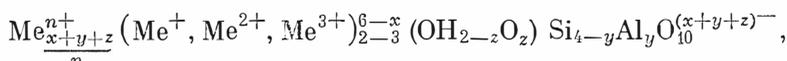
Минералы: 1 — высококальциевые, 2 — низкокальциевые.

За константу минерала, в частности слюдяной структуры, при расчете кристаллохимической формулы следует принимать суммарный заряд элементарной полуячейки (Соболев, 1949). Расчеты показывают, что сумма катионов в МГГ алюможелезистого ряда часто не достигает числа 7,0, характерного для строго диоктаэдрических слюд, тогда как для минералов железомagneзиального ряда обычно превышает это число. Минимальный суммарный (тетраэдрический плюс октаэдрический) заряд для МГГ алюможелезистого ряда составляет (+ 21,1); максимальный — для минералов железомagneзиального ряда — (+ 21,4). Эти значения выше, чем для трехкремневых слюд (обычно не превышают + 21,0). Следовательно, содержание межслоевого калия в МГГ не может быть равным 1,0, как это имеет место в мусковитах, биотитах, флогопитах и других трехкремневых слюдах. Теоретическое число ионов межслоевого калия в высококремнистых дефектных слюдах может составлять 0,9—0,6 ф. е. Значительных колебаний может достигать октаэдрический заряд (от 0 почти до —1), поскольку суммарная валентность октаэдрических катионов колеблется от 6,0, характерной также и для низкокремнистых слюд, и значитель-

но ниже этого числа, вплоть до 5,0—высокодефектный по заряду октаэдрический слой у слюд высококремнистых ($Si = 4,00$). При совершенном изоморфизме $2R^{3+} \rightarrow 3R^{2+}$ в октаэдрах и столь значительных колебаниях октаэдрического заряда сумма октаэдрических катионов не может быть константой, что в действительности имеет место. В таких высокодефектных слюдах константой может быть только суммарный заряд элементарной ячейки, что необходимо учитывать при расчетах кристаллохимической формулы.

§ 9. «ИДЕАЛЬНЫЕ» СЛЮДЫ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА И ИХ ГИДРАТИРОВАННЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ

Общей особенностью силикатов со структурой 2 : 1 (трехэтажных) являются нестехиометрические изоморфные замещения катионов в тетраэдрах и октаэдрах, в результате чего в слоях создается дефицит положительных валентностей, который компенсируется межслоевыми катионами. Дефицит положительных валентностей, называемый зарядом слоя, возрастает в ряду минералов гекторит-монтмориллонит-вермикулит — слюда — хрупкая слюда от 0 до 4 на элементарную ячейку. Если состав минералов принимать дискретным (Whittaker, 1969), то заряд слоя в $4/3$ и $2/3$ может вызвать недоумение, однако его легко объяснить, став на точку зрения о непрерывности соотношений компонентов твердого раствора при переходе от одного минерала к другому, что для рассматриваемой группы сложных силикатов, особенно слюд, в действительности имеет место. Этот ряд объединяется общей формулой (Куковский и др., 1971):



в которой $(x + y + z)^-$ — суммарный заряд слоя. При совершенно очевидном различии природы минералов, указанных на рис. 1.14 (Whittaker, 1969), они рассматриваются как равноправные: идеальные слюды (маргарит, мусковит, флогопит и др.) и их деградированные разновидности (вермикулит). Вермикулит при этом считается триоктаэдрическим аналогом иллитов, к каковым относится и глауконит. Поскольку образование вермикулита из флогопита может происходить практически без изменения заряда тетраэдрического и октаэдрического слоев, но с замещением

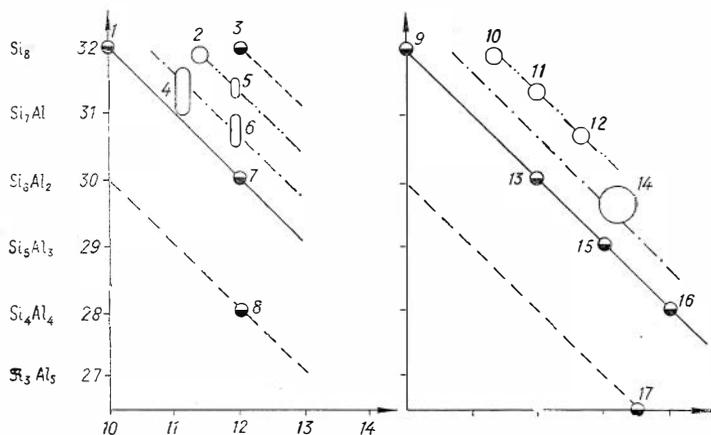


Рис. 1.14. Соотношение тетра- и октаэдрического зарядов в слюдах (по Whittaker, 1969).

1 — лейкофиллит, 2 — монтмориллонит, 3 — пирофиллит, 4 — глауконит, 5 — бейделлит, 6 — иллит, 7 — мусковит, 8 — маргарит, 9 — полилитинит, 10 — гекторит, 11 — сапонит, 12 — сауконит, 13 — флогопит, 14 — вермикулит, 15 — сидерофиллит, 16 — эфезит, 17 — брандизит.

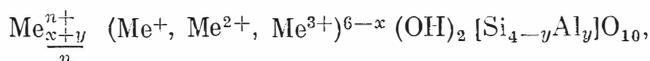
калия обменными катионами, то вермикулит (с гидробиотитом) может занять на графике по горизонтали все поле от флогопита до указанной точки вермикулита. Гидратированные разности и других слюд (рис. 1.14) будут далеко отходить от среднего (точечного) их состава, принятого И. Виттэйкером, пересекая теоретическую, линию соотношения зарядов. Таким образом, реальные составы слюд с их гидратированными разностями займут целые поля на графике: линии, параллельные функциям зарядов, покажут взаимопереходы между чистыми слюдами, они будут пересекаться линиями деградации слюды, сопровождающейся выносом межслоевых катионов и замещением их обменными катионами и водой.

Отклонение деградированных слюд от идеального состава можно положить в основу характеристики степени гидратации слюды и природы изменений. Кроме того, график идеального состава можно использовать для установления примеси чуждой минеральной фазы.

В общем случае деградированными слюдами (называемыми не вполне определенным термином гидрослюды) можно считать разновидности слюд, в том числе МГГ с пониженной или повышенной (против теоретической) величиной заряда октаэдрического и (или) тетраэдрического слоев и (или) суммарной валентности катионов межслоевого промежутка. При этом должно соблюдаться неравенство: $22 - \Sigma \neq 0$, где Σ — суммарная валентность катионов IV, VI и XII координаций. Однако эта формула является слишком общей и не дает представления о конкретных типах деградированных слюд. Для понимания природы последних необходимо знать соотношение заряда тетраэдрических и октаэдрических слоев и межслоевого промежутка в идеальной слюде определенного типа. Поскольку существуют четкие соотношения этих зарядов для силикатов со структурой 2 : 1 в целом, то и для конкретной группы минералов можно установить определенную зависимость. Данные экспериментальных работ по определению слоевого заряда монтмориллонита и вермикулита (Куковский и др., 1971; Шаркина, Куковский, 1973) с помощью органических соединений с молекулами разного размера хорошо согласуются с данными химического анализа (0,39 и 0,35 для монтмориллонита, 0,85 и 0,85 для вермикулита). Это позволяет использовать данные химических анализов для расчета заряда.

График соотношения зарядов идеальных глауконитовых слюд (рис. 1.15) построен по составу конечных членов изоморфных рядов рассматриваемой группы минералов (см. табл. 1.14) и общих соотношений катионов в них (см. табл. 1.7—1.10). При помощи корреляционного анализа устанавливаются обратные соотношения тетраэдрического, октаэдрического и межслоевого зарядов между собой.

До последнего времени в глауконитах, как и во всех слюдах вообще, заряды слоев рассчитывались по формуле $(6 - \sum_{VI}^+)$, где \sum_{VI}^+ — суммарная валентность октаэдрических катионов (Foster, 1954 1969; Bentor, Kastner, 1965; Simbalnikova, 1971₂). Расчет приемлем только в частном случае для идеальных трехкремневых слюд, не подвергшихся изменению и имеющих постоянный химический состав. Пределы и общие соотношения зарядов в минералах при этом не рассматриваются. Ниже предлагается математический метод расчета соотношения тетраэдрического, октаэдрического и межслоевого зарядов идеальных глауконитов, базирующийся на представлении, что таковой характеризуются идеальной формулой



т. е. число гидроксильных ионов — константа, равная 2,00, межслоевой заряд полностью соответствует суммарному дефициту валентностей тетраэдрического и октаэдрического слоев, а крайние составы отвечают рассмотренным выше конечным членам изоморфных рядов при обратных соотношениях тетраэдрического, октаэдрического и межслоевого зарядов

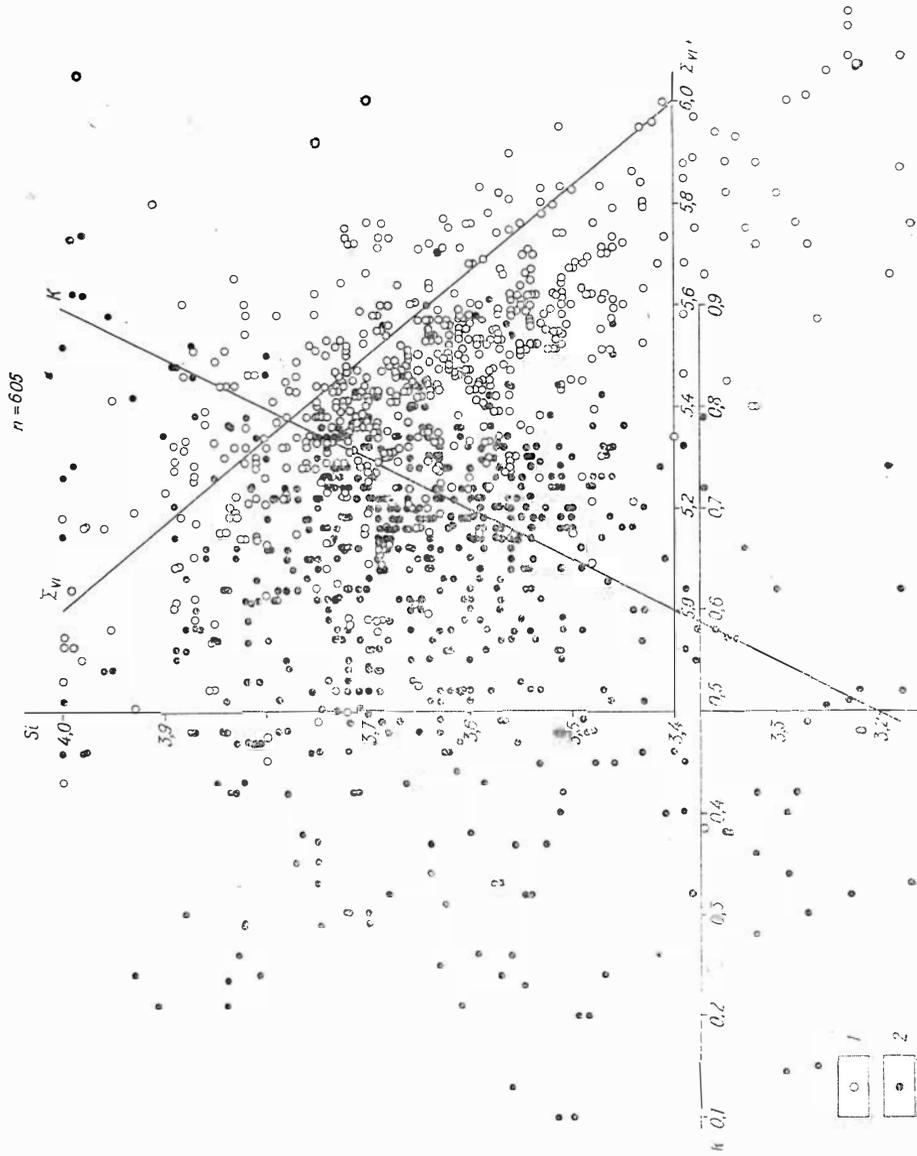


Рис. 1.15. График теоретического соотношения зарядов тетра- и октаэдрического слоев и межслоевого промежутка в минералах группы глауконита с точками состава принимаемых цинковых «глаукоцитов».

1 — суммарная валентность октаэдрических катионов, 2 — содержание калия.

между собой. Общей особенностью идеальных слюд рассматриваемой группы является преобладание октаэдрического заряда над тетраэдрическим в высококремнистых и, наоборот, тетраэдрического над октаэдрическим — в низкокремнистых. Реальные составы глауконитов располагаются субпараллельно линиям идеального состава, что определенно свидетельствует в пользу правдоподобности предлагаемой модели. Модель отражает общую тенденцию в соотношении тетраэдрического, октаэдрического и межслоевого зарядов для минералов группы глауконита в целом, тогда как дававшиеся ранее в литературе выводы о соотношении зарядов в малочисленных выборках отражают частные случаи общей тенденции. Таким образом, установленное ранее одними авторами (Foster, 1954; Cimbalknikova, 1971₁) преобладание в глауконитах октаэдрического заряда, а другими (Bentor, Kastner, 1965) тетраэдрического отражает крайние случаи проявления общей закономерности в соотношениях зарядов в глауконитах.

Реальные глауконитовые слюды, вопреки существующему мнению о дефиците катионов межслоевой прокладки (Bentor, Kastner, 1965; Cimbalknikova, 1971_{1,2}; Shutov et al., 1972) обнаруживают дефицит октаэдрического заряда, тогда как в межслоевом промежутке нередок избыток положительного заряда, хотя нанесены на график только содержания калия, поскольку натрий и кальций могут быть обменными катионами, гидратированными, непрочно связанными со структурой минерала. Этот неожиданный вывод как нельзя лучше объясняется широко развитым в глауконитах нестехиометрическим замещением трехвалентных катионов двухвалентными с переходом от ряда R^{3+} к ряду R^{2+} . Обычно такие замещения обуславливают наиболее важную группу дефектов в твердых телах (Риз, 1956). Возникающий при этом дефицит в положительных зарядах должен компенсироваться межслоевыми крупными катионами или внедряющимся в структуру мелким катионом (с ионным радиусом меньше 0,85 Å), чаще всего протоном (Риз, 1956). С этих позиций можно объяснить повышенное (более 2,00) число гидроксильных анионов в глауконитах и впервые устанавливаемое избыточное содержание калия в глауконитах, характеризующихся дефицитом положительного октаэдрического заряда (см. рис. 1.15).

В литературе неоднократно обсуждался вопрос об избыточном против числа 2,00 содержании гидроксильных анионов в осадочных 2 : 1 минералах: монтмориллонитах (Edelman, Favejee, 1940; McConnel, 1950), иллитах, глауконитах (Cimbalknikova, 1971₃). Эти явления объясняются поразному: перевернутыми кремнекислородными тетраэдрами, в вершинах которых кислород замещается гидроксидом, изоморфизмом $SiO \rightarrow AlOH$ и др. В. И. Лебедев (1957), отмечая двойную роль водорода в гипергенных реакциях, сделал вывод о неизбежном вовлечении ионов водорода в решетку гипергенных минералов в момент кристаллизации, в отличие от аналогичных решеток, возникающих в гидротермальных условиях вследствие свойств кремневых кислот при низких температурах: будучи очень слабыми, они удерживают водород. Вхождение водорода в кремнекислородные слои создает в них, по мнению В. И. Лебедева, участки пониженной прочности; в октаэдрических слоях возникают дополнительные вакансии, либо происходит замещение катионами пониженной валентности, что также ведет к понижению устойчивости этих слоев. Главное следствие вовлечения атомов водорода в решетку В. И. Лебедев видит в том, что часть водорода может диссоциировать, уходить из структуры, и тогда пакеты приобретают некомпенсированный отрицательный заряд, который постоянен по величине и подвержен колебанию в зависимости от рН среды: в кислой среде отрицательный заряд падает и уменьшается емкость поглощения, в щелочной — емкость поглощения возрастает, что свидетельствует об увеличении дефицита положительного заряда слоев (явление буферности). Различное поведение глауконита (буферность) подтверждает

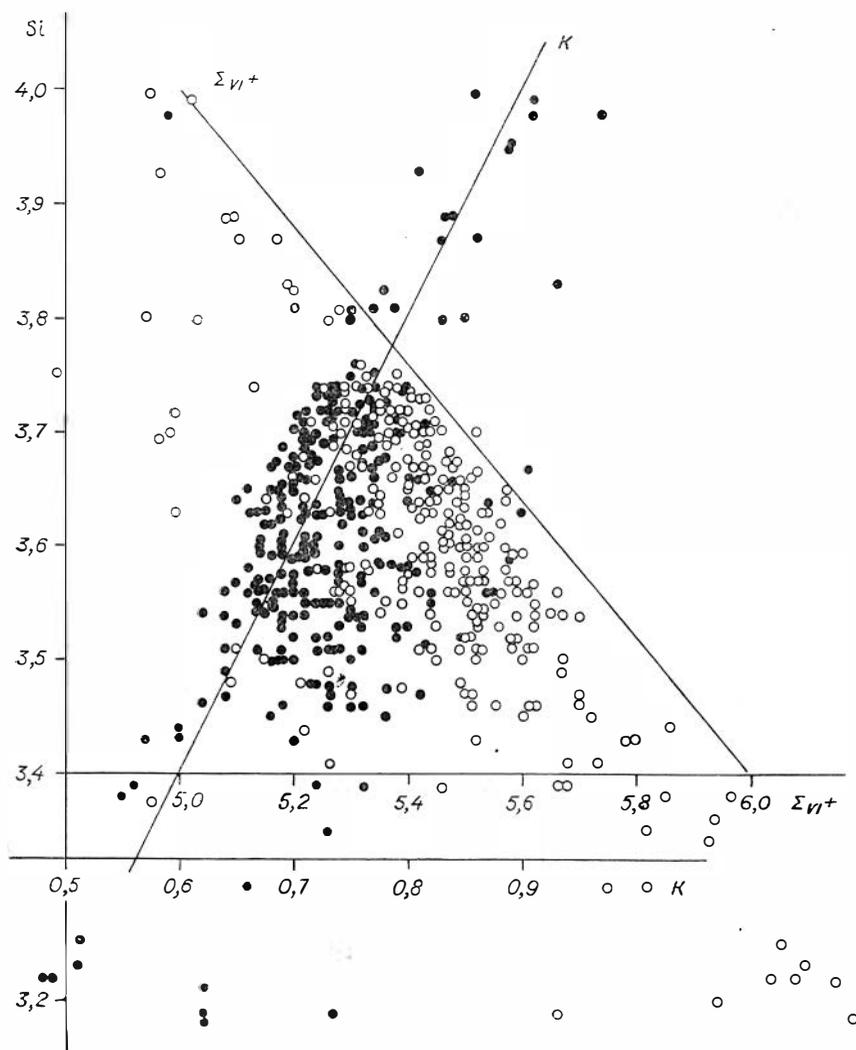


Рис. 1.16 (фрагмент рис. 1.15). Минералы группы глауконита, приближающиеся к теоретическому составу (отобраны по содержанию калия).

ется экспериментально: в 2 н. растворе KOH обменные свойства глауконита улучшаются, тогда как в 2 н. соляной кислоте глауконит теряет обменные свойства (Цитович, Торпуджиян, 1965). Аналогичным образом ведут себя и другие глинистые минералы (Овчаренко, 1961) при разных pH.

Возможность синтеза глинистых минералов при нормальных температурах и давлениях давно подтверждена экспериментально (Henin, Robichet, 1953), причем в отличие от гидротермального синтеза необходимы два дополнительных условия: очень медленное смешивание растворов и очень сильное их разбавление. Эти условия максимально приближаются к природным гипергенным процессам синтеза глинистых минералов. Таким образом, общие кристаллохимические особенности минералов группы глауконита определенно свидетельствуют в пользу их хомогенного образования, т. е. путем синтеза, что подтверждается и целым рядом других факторов (Страхов, 1972; и др.), которые подробнее рассматриваются ниже в специальном разделе работы.

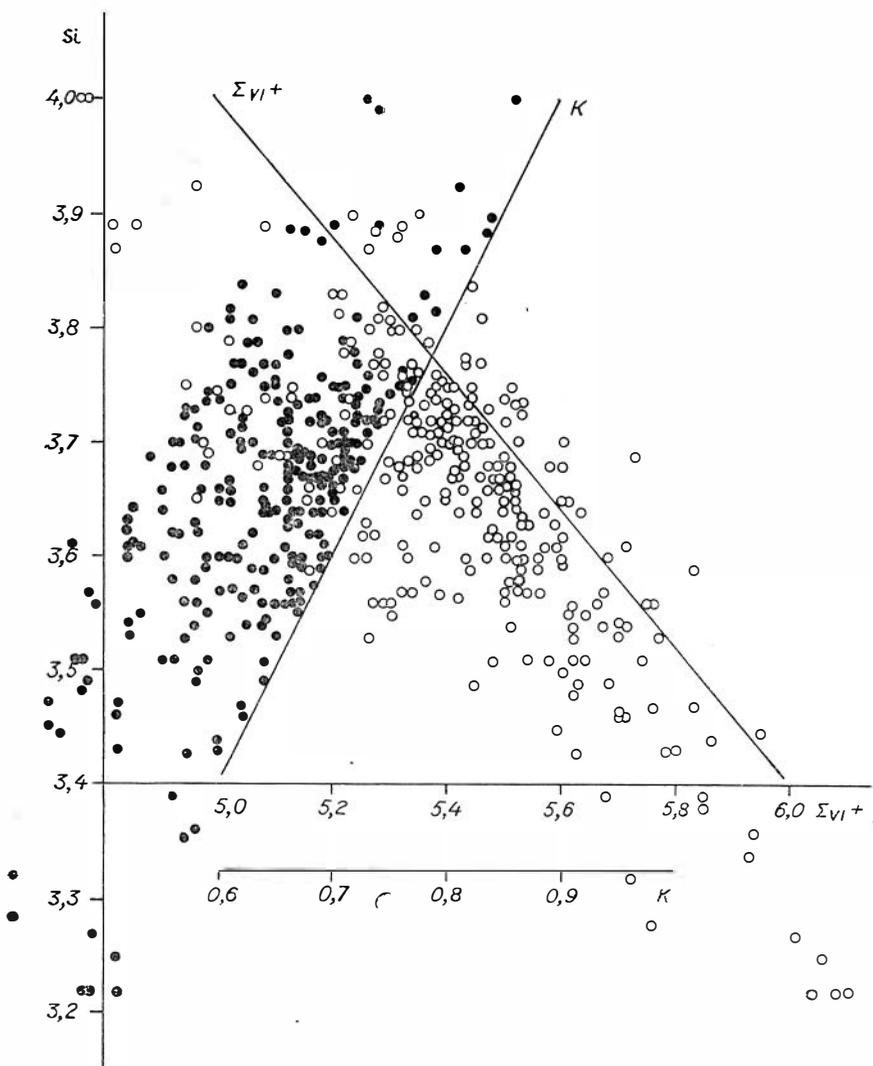


Рис. 1.17 (фрагмент рис. 1.15). Минералы группы глауконита с дефицитом калия 0,00—0,20 ф. е.

Приведенные данные дают возможность уточнить понятие «гидрослюда», к каковым до последнего времени относится глауконит. Поскольку определяющим признаком для установления гидрослюд является дефицит межслоевых катионов и заселение этой позиции гидратированными обменными катионами, то совершенно очевидно, что глауконит не может быть аналогом гидратированных (деградированных) разновидностей мусковита, биотита и других слюдястых минералов. Глаукониты — аналоги слюд, но образование их в низкотемпературных условиях обуславливает специфику состава, принципиальной особенностью которого является повышенное содержание не только и даже не столько кремния, сколько атомов водорода гидроксильных и связанной воды. Поэтому глаукониты (Николаева, 1976) предложено называть водородными (водородными, от слова hydrogenium — водород) калиевыми слюдами, несмотря на относительно небольшое (в процентном выражении) превышение содержания водорода против необходимого для образования двух гидроксильных анионов. Как было отмечено выше, гидроксилы коррелируются положительно с октаэдрическими катионами Fe^{3+} или Mg. Это позволяет предполагать, что избыточные анионы

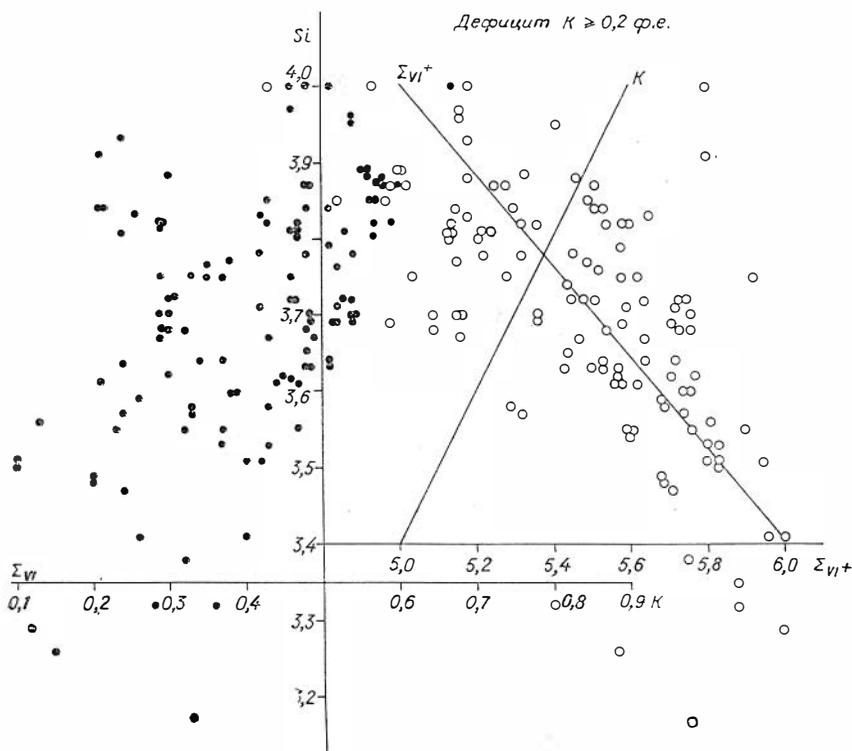


Рис. 1.18 (фрагмент рис. 1.15). Минералы группы глауконита с дефицитом калия 0,2—0,5 ф. е.

(ОН⁻), как и два основных в высокотемпературных слюдах, связаны с октаэдрическими катионами, а высокая подвижность протона обеспечивает большую дефектность структуры гидрогенных слюд по сравнению с высокотемпературными, что находит свое отражение в особенностях их рентгенограмм, в адсорбционных и ионообменных свойствах, в их способности образовывать смешанослойные минералы.

Сравнение реального состава природных минералов с идеальным (рис. 1.16—1.19) показывает как полное совпадение, так и расхождение в межслоевом и октаэдрическом зарядах с теоретическими (прямые на графике), часто в том и другом одновременно; отклонения влево от теоретической линии межслоевого заряда отвечают дефициту калия, вправо — избытку; отклонение влево от линии октаэдрического заряда соответствует избыточному, а вправо — пониженному октаэдрическим зарядам, обусловленным в первом случае пониженной, во втором — повышенной суммарной валентностью октаэдрических катионов.

Формально все изображенные на рис. 1.15 природные минералы, описанные под названием «глаукониты», можно разделить по соотношению зарядов на четыре группы, для которых характерно: 1) близкое теоретическому или избыточное число межслоевого катиона при дефиците валентностей октаэдрических катионов (избыточный октаэдрический заряд, рис. 1.16); 2) дефицит калия при том же (или несколько меньшем) избытке октаэдрического заряда (см. рис. 1.17—1.18); 3) дефицит калия при дефиците октаэдрического заряда (см. рис. 1.19); 4) избыток калия и дефицит октаэдрического заряда (высокая валентность октаэдрических катионов). Типичными глауконитовыми слюдами являются минералы первой группы, к ней относится немногим более 25% общего числа анализов рабочей выборки ($n = 606$). Межслоевые позиции в них занимает калий, тогда как кальций и натрий отмечаются в ничтожных количествах.

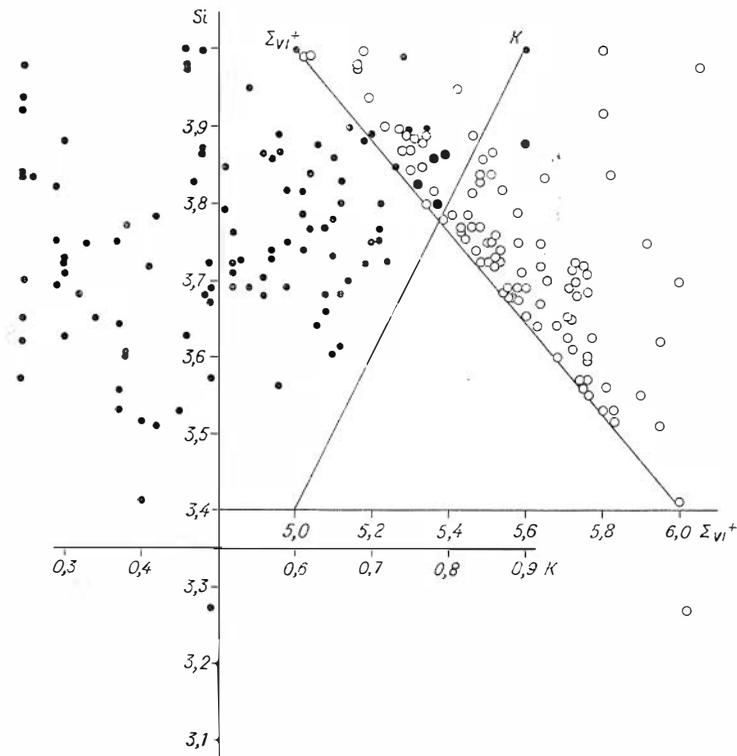


Рис. 1.19 (фрагмент рис. 1.15). Минералы группы глауконита с повышенной суммарной валентностью октаэдрических катионов (т. е. с дефицитом октаэдрического заряда).

Вторая и третья группы минералов характеризуются дефицитом межслоевого калия. По природе своей это должны быть смешанослойные минералы глауконит-монтмориллонитового типа с широкой вариацией в соотношениях слоев и в целом с более низким октаэдрическим, а также тетраэдрическим зарядами по сравнению с минералами первой группы. В случае дефицита октаэдрического заряда (т. е. при повышенной суммарной валентности октаэдрических катионов, рис. 1.19) минералы всегда характеризуются дефицитом калия (точки калия располагаются вкrest теоретической линии), следовательно, уменьшение октаэдрического отрицательного заряда связано с присутствием посторонней фазы (или слоев), главным образом монтмориллонитов. Почти 3/4 анализов падает на вторую и третью группы, более многочисленная из них — вторая. Наконец, в четвертую группу с дефицитом октаэдрического заряда при избыточном калии попадают 2 образца (рис. 1.19). Их следует рассматривать как частный случай проявления состава минералов первой группы (или переходного типа от первой ко второй), поскольку от теоретического октаэдрический заряд отличается всего на 0,01, а содержание калия на 0,01 и 0,04, т. е. фактически в пределах точности анализа они совпадают с теоретическими значениями. Эту формальную группу как самостоятельную из дальнейшего рассмотрения можно исключить. Таким образом, еще одна особенность рассматриваемых минералов — широкое распространение среди них разновидностей с дефицитом калия, по-видимому, смешанослойных образований, на что неоднократно указывалось в литературе (Burst, 1958_{1, 2}; Shustov *е. а.*, 1972).

По аналогии с гидратированными высокотемпературными слюдами минералы второй и третьей групп можно отнести к гидрослюдам гидро-

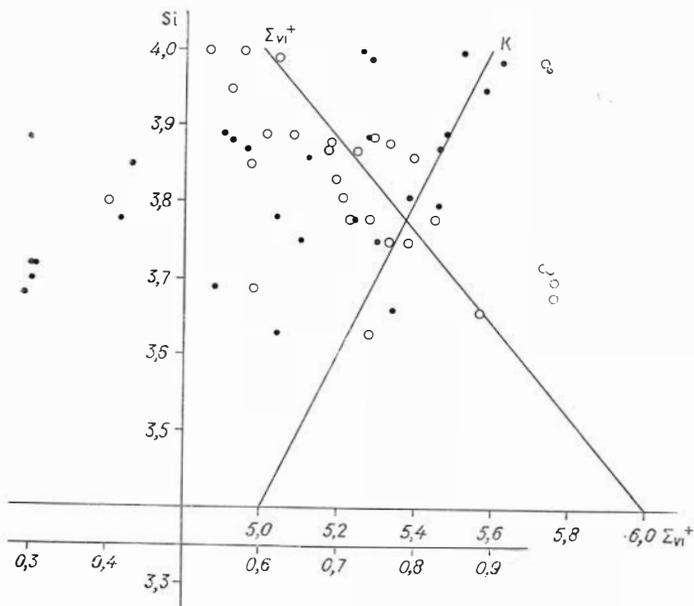


Рис. 1.20. Соотношение зарядов в минералах группы глаукопита с аномальной суммой октаэдрических катионов. Усл. обозн. см. на рис. 1.15.

генных (водородных) глауконитовых слюд. При этом следует подчеркнуть, что изменение в соотношениях слоев слюды и монтмориллонита фиксируется не простым замещением межслоевых катионов, как предполагал С. И. Вивер (Weaver, 1953), строя классификацию 2 : 1 глинистых минералов, а полным изменением основы минерала, его октаэдрических и тетраэдрических слоев. Поэтому объяснять генезис смешанослойных глауконит-монтмориллонитовых образований трансформацией монтмориллонита в слюду только внедрением калия, как это делается в огромном количестве работ, конечно, невозможно. Этот вопрос будет рассмотрен подробнее несколько ниже.

Минералы с повышенной (более 2,00, рис. 1.20) и пониженной суммой октаэдрических катионов имеют те же особенности в соотношении зарядов и делятся на те же группы, что и типично диоктаэдрические разновидности, чем подтверждается правильность отнесения их к минералам рассматриваемой группы.

Из трех групп минералов, различающихся соотношением зарядов слоев различной координации, к теоретическим линиям ближе всех распо-

Т а б л и ц а 1.16

Средние содержания и стандартные отклонения катионов и зарядов слоев в минералах без дефицита (1) и с дефицитом (2) калия

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH ⁻	nH ₂ O	VI ⁺	VI ⁻	XII ⁻
1 \bar{X}	3,61	0,01	0,82	0,98	0,17	0,47	0,04	0,03	0,73	2,53	0,68	5,45	-0,21	0,02
s	0,10	0,01	0,32	0,29	0,07	0,15	0,05	0,03	0,06	0,29	0,33	0,17	0,16	0,07
2 \bar{X}	3,65	0,02	0,89	0,94	0,15	0,41	0,06	0,07	0,52	2,61	0,92	5,51	-0,07	-0,21
s	0,14	0,02	0,38	0,29	0,09	0,13	0,07	0,10	0,14	0,47	0,58	0,22	0,20	0,14

Примечание. Знаками VI⁺ и VI⁻ показаны суммарная валентность октаэдрических катионов и дефицит октаэдрического заряда соответственно; XII⁻ — дефицит межслоевого калия.

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ без дефцита калия

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI	VI ⁺	VI ⁻	XII ⁻	(OH) ⁻²
Ti	—																	
Al	-0,14																	
Fe ³⁺	-0,34	-0,02																
Fe ²⁺	-0,10	-0,02	-0,81															
Mg	0,22	-0,03	-0,20	-0,14														
Ca	-0,10	0,19	-0,21	-0,11	0,22													
Na	-0,01	0,05	-0,10	0,02	0,01	-0,04	0,03											
K	0,05	-0,04	-0,23	0,28	-0,12	-0,19		-0,10										
OH	0,30	-0,05	-0,18	-0,06	0,33	0,00	-0,04	0,19	-0,19	0,27								
nH ₂ O	0,06	-0,06	-0,22	0,26	0,05	-0,11	0,01	0,19	-0,09	-0,06	0,18							
Al _{IV}	-0,18	-0,03	-0,11	0,17	-0,01	0,11	-0,12	0,18	-0,30	-0,06	-0,17	0,03						
Al _{VI}	-1,00	0,44	0,34	0,10	-0,22	0,10	0,01	-0,05	-0,30	-0,06	0,17	0,45	-0,06					
ΣVI	-0,03	-0,07	0,95	-0,89	-0,15	-0,25	-0,11	-0,23	-0,09	-0,22	0,09	0,66	0,16	0,49				
VI ⁺	-0,45	0,01	0,68	-0,14	0,38	0,78	-0,35	-0,30	-0,21	-0,05	0,17	0,45	-0,06					
VI ⁻	-0,66	-0,10	0,36	0,02	-0,24	0,04	-0,37	-0,22	-0,43	-0,01	0,09	0,66	0,16	0,49				
XII ⁻	0,31	-0,19	0,10	-0,13	0,01	-0,09	-0,65	-0,13	-0,15	0,09	-0,01	-0,31	0,22	0,14	0,28			
(OH) ⁻²	-0,42	0,09	0,06	0,04	0,13	0,09	-0,03	-0,12	0,64	-0,20	0,07	0,42	-0,08	0,13	0,07	-0,35		
\bar{X}	0,12	-0,07	-0,25	0,24	0,05	-0,05	0,03	0,10	-0,23	0,90	0,24	-0,42	-0,22	-0,03	-0,02	0,12	-0,26	
\bar{s}	3,61	0,01	0,82	0,98	0,17	0,47	0,04	0,03	0,73	2,54	0,69	0,39	0,43	2,06	5,45	-0,21	0,02	0,52
s	0,10	0,01	0,32	0,29	0,07	0,15	0,05	0,04	0,06	0,30	0,34	0,10	0,30	0,09	0,17	0,15	0,07	0,29

Средние содержания и соотношения катионов в МГГ с дефицитом калия

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI	VI ⁺	VI ⁻	XII ⁻	(OH) ⁻²
Ti	—																	
Al	-0,33																	
Fe ³⁺	-0,64	0,25																
Fe ²⁺	0,26	-0,23	-0,84															
Mg	-0,19	0,11	0,08	-0,25														
Ca	-0,14	0,11	-0,06	-0,18	0,32													
Na	-0,16	-0,07	0,05	0,05	-0,27													
K	0,17	-0,19	-0,49	0,21	-0,38	0,23												
OH	0,23	-0,09	-0,37	0,14	0,19	0,31	-0,38	-0,27										
nH ₂ O	-0,03	-0,03	0,04	0,02	0,15	-0,10	0,00	0,25	-0,11	0,19								
Al _{IV}	-0,07	-0,01	-0,01	-0,09	-0,08	0,11	-0,04	-0,05	-0,14									
Al _{VI}	-1,00	0,33	0,64	-0,26	0,18	0,13	0,17	-0,17	-0,24	0,14	0,06							
ΣVI	-0,35	0,16	0,94	-0,91	0,02	-0,11	-0,00	-0,16	-0,37	0,05	-0,03	0,35						
VI ⁺	-0,54	0,06	0,42	-0,35	0,56	0,61	-0,42	-0,53	-0,08	-0,09	0,14	0,53	0,29					
VI ⁻	-0,62	0,09	0,54	-0,22	0,14	0,10	-0,21	-0,47	-0,34	-0,04	0,11	0,63	0,39	0,71				
XII ⁻	0,43	-0,26	-0,15	0,06	-0,05	-0,02	-0,41	-0,30	-0,13	-0,08	0,05	-0,43	0,01	0,18	-0,38			
(OH) ⁻²	-0,23	0,05	-0,04	-0,01	0,28	0,36	-0,31	-0,36	0,82	-0,10	-0,10	0,22	-0,16	0,20	-0,00	-0,30		
\bar{X}	-0,01	-0,02	0,08	-0,03	-0,18	-0,14	-0,03	0,21	-0,11	0,88	0,14	0,01	0,09	-0,11	-0,02	-0,04	-0,12	0,55
s	3,65	0,02	0,89	0,94	0,15	0,41	0,06	0,07	0,52	2,61	0,92	0,35	0,55	2,04	5,51	-0,07	-0,21	0,55
	0,14	0,02	0,38	0,29	0,09	0,13	0,07	0,10	0,14	0,47	0,58	0,14	0,3,0	0,11	0,22	0,20	0,14	0,43

ложена первая (см. рис. 1.16). Минералы этой группы можно рассматривать в качестве типичных представителей глауконитов. В минералах второй и третьей групп намечается переход от глауконита к монтмориллониту; они пересекают теоретические линии зарядов слоев глауконита.

Минералы без дефицита и с дефицитом межслоевого калия были собраны в разные выборки (по 150 анализов каждая, табл. 1.16—1.18). При значительном сходстве в средних составах минералов этих двух групп (см. табл. 1.16) они четко различаются по дефициту октаэдрического заряда ($-0,21$ и $-0,07$ соответственно) и отклонению от теоретических значений межслоевого заряда ($+0,02$ и $-0,21$ соответственно), причем меняются не только цифры, но и знак. Суммарная валентность октаэдрических катионов в глауконитах обратно пропорциональна содержанию кремния и калия и прямо пропорциональна числу октаэдрических катионов. Четко по-разному коррелируется суммарная валентность с двух- и трехвалентным железом: в первой группе отрицательно с Fe^{2+} , во второй — с Fe^{3+} (табл. 1.17 и 1.18). Однако в минералах второй группы соотношения основных катионов сохраняются. Количество гидроксильных анионов в монтмориллонитах варьирует от 2 до 4. Можно предполагать, что уменьшение числа катионов межслоевого калия с переходом от глауконитов к монтмориллонитам компенсируется тремя способами: увеличением кремния (высококремнистый конечный член), двух- или трехвалентными октаэдрическими катионами — R^{2+} и R^{3+} — конечные члены, и водородом гидроксиллов — водородный конечный член. Нам представляется, что последний более характерен для монтмориллонитов, чем для глауконитов, поскольку в монтмориллонитах отмечаются более высокие содержания гидроксильных анионов.

§ 10. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА И ИХ СООТНОШЕНИЕ С ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

Задачи о зависимостях состав — свойство довольно близко примыкают к кристаллохимическим. Подобные задачи давно решаются многими исследователями разных стран, поскольку они могут представлять практический интерес. Для глауконитов графическими методами выяснялись соотношения параметра ячейки и химического состава (Михеев, 1954; Соколова, 1961), зависимость удельного веса глауконитов от содержания в них калия, железа и алюминия (Горбунова, 1950_{1, 2}). Выяснением корреляционной зависимости параметра ячейки b от химического состава калиевых слюд (в том числе глауконитов) и составлением уравнений связи (уравнений многомерной регрессии) занимались физики (Rad-slovich, Norrich, 1962; Дриц, 1971). Эти уравнения проверялись экспериментальными исследованиями параметра ячейки b . В большинстве случаев регрессионные уравнения оказывались удовлетворительными для всех калиевых слюд, кроме глауконитов и селадонитов; для последних разница ($b_{расч} - b_{эксп}$) превышает двойную ошибку определения рентгеновским методом параметра $b_{эксп}$ (т. е. $\sim 0,006 \text{ \AA}$). По мнению И. В. Радословича и К. Норриша, уравнения связи, составленные на материале биотитов, флогопитов и мусковитов, мало пригодны для расчета параметра минералов группы глауконита, что подтверждается и нашими данными (табл. 1.19). Очевидно, это объясняется большей нестехиометричностью и в связи с этим большей дефектностью структуры высококремнистых низкотемпературных слюд.

Сведения о параметрах ячейки глауконита и селадонита, удельном весе и оптических свойствах приведены в работах А. Н. Винчелла, Г. Винчелла (1953), В. Е. Трегера (1968) и Х. Штрунца (1962). В первой работе также построен график (не вполне удачный) соотношения удельного веса

Параметры элементарных ячеек минералов группы глаукогнита, А

№ п. п.	№ по приложению	a	b	c	β	$ b_0 - b_p $
1.	2	3	4	5	6	7
1	1	5,287	9,102	10,167	101,00	0,0027
2	2	5,289	9,102	10,175	100,41	0,0063
3	3	5,296	9,090	10,197	100,45	0,015
4	4	5,296	9,084	10,220	102,00	0,017
5	5	5,279	9,090	10,202	101,6	0,109
6	6	5,308	9,102	10,172	101,17	0,017
7	7	5,304	9,102	10,177	101,3	0,009
8	8	5,289	9,102	10,175	100,80	0,028
9	9	5,276	9,084	10,170	101,4	0,024
10	10	5,297	9,090	10,225	101,2	0,015
11	11	5,271	9,072	10,161	101,1	0,057
12	12	5,280	9,102	10,294	101,7	0,012
13	13	5,311	9,126	10,208	101,3	0,019
14	14	5,287	9,102	10,194	101,34	0,015
15	15	5,287	9,090	10,151	101,44	0,022
16	16	5,285	9,060	10,166	101,5	0,021
17	17	5,290	9,078	10,178	101,5	0,021
18	18	5,307	9,126	10,183	101,75	0,039
19	19	5,294	9,090	10,187	101,7	0,006
20	20	5,311	9,114	10,395	102,95	0,019
21	21	5,261	9,072	10,147	100,6	0,005
22	22	5,284	9,090	10,158	101,06	0,000
23	23	5,291	9,102	10,201	101,1	0,004
24	24	5,318	9,114	10,197	102,1	0,003
25	26	5,322	9,114	10,220	101,9	0,000
26	27	5,261	9,048	10,144	101,2	0,069
27	28	5,273	9,098	10,165	101,3	0,074
28	29	5,273	9,048	10,165	101,3	0,052
29	30	5,244	9,036	10,152	101,45	0,073
30	31	5,261	9,084	10,245	101,9	0,029
31	32	5,270	9,102	10,185	101,1	0,010
32	33	5,317	9,114	10,276	101,6	0,018
33	138	5,274	9,000	10,132	100,9	—
34	187	5,283	9,072	10,155	102,1	0,032
35	188	5,301	9,084	10,117	101,6	0,015
36	189	5,295	9,060	10,176	102,0	0,035
37	190	5,261	9,042	10,120	101,7	0,078
38	194	5,320	8,982	10,135	103,3	0,105
39	195	5,284	8,970	10,169	103,0	0,103
40	225	5,363	9,102	10,297	104,16	0,029
41	226	5,314	9,102	10,089	100,8	0,020
42	227	5,302	9,090	10,543	102,33	0,012
43	254	5,248	9,042	10,113	101,6	0,072
44	387	5,297	9,060	10,481	102,05	0,025
45	286	5,328	9,102	10,247	102,6	0,043
46	36	5,287	9,078	10,178	101,5	0,038
47	41	5,306	9,090	10,211	101,7	0,012
48	46	5,302	9,102	10,261	101,8	0,016
49	58	5,305	9,132	10,217	100,98	0,026
50	59	5,271	9,066	10,161	101,13	0,087
51	66	5,335	9,144	10,245	101,92	0,047
52	68	5,309	9,102	10,185	101,66	0,015
53	71	5,301	9,078	10,194	101,23	0,022
54	73	5,268	9,060	10,161	100,98	0,051
55	75	5,321	9,126	10,186	103,83	0,028
56	77	5,294	9,126	10,717	102,34	0,022
57	79	5,282	9,102	10,183	101,75	0,035
58	87	5,298	9,078	10,226	101,82	0,040
59	89	5,320	9,114	10,269	102,40	0,002
60	90	5,240	9,006	10,148	100,77	0,115
61	95	5,269	9,090	10,163	101,05	0,016
62	103	5,282	9,114	10,185	101,08	0,022
63	122	5,277	9,072	10,172	101,44	0,030

1	2	3	4	5	6	7
64	134	5,291	9,078	10,237	101,54	0,016
65	137	5,293	9,114	10,174	100,77	0,031
66	141	5,302	9,102	10,165	101,25	0,002
67	145	5,275	9,048	10,192	101,98	0,049
68	151	5,302	9,102	10,165	101,25	0,010
69	163	5,290	9,078	10,925	102,45	0,020
70	175	5,330	9,096	10,934	102,86	0,006
71	181	5,267	9,030	10,212	101,56	—
72	212	5,242	9,018	10,233	102,40	0,077
73	213	5,299	9,114	10,176	101,41	0,041
74	214	5,233	9,024	9,713	100,21	0,064
75	218	5,269	9,090	10,161	101,70	0,007
76	219	5,269	9,054	10,161	101,70	0,056
77	220	5,269	9,030	10,161	101,70	0,035
78	228	5,120	8,910	10,300	99,48	0,166
79	244	5,274	9,096	10,158	101,06	0,013
80	245	5,273	9,072	10,104	101,25	0,050
81	246	5,287	9,060	10,164	102,73	0,030
82	248	5,289	9,060	10,215	101,92	0,037
83	249	5,286	9,030	10,255	102,93	0,043
84	250	5,316	9,078	10,270	103,29	0,003
85	251	5,309	9,048	10,257	102,98	0,037
86	258	5,295	9,054	10,178	102,18	0,057
87	273	5,286	9,108	10,150	101,39	0,034
88	274	5,804	9,084	10,235	102,84	0,008
89	278	5,222	9,144	10,199	101,36	0,107
90	289	5,345	9,102	10,638	103,37	0,015
91	295	5,263	9,066	10,147	101,34	0,034
92	362	5,262	9,096	10,192	101,29	0,017
93	406	5,272	9,099	10,164	100,46	0,011
94	407	5,339	9,113	10,293	103,82	0,009
95	468	5,252	9,060	10,145	100,66	0,006
96	471	5,231	9,060	10,127	100,23	0,003
97	491	5,277	9,060	10,211	101,10	0,021
98	502	5,256	9,054	10,266	102,08	0,040

Примечание. Расчет параметра b_p проведен по формуле Е. А. Дрица (1971).

и показателя преломления глауконита, по которому строгой зависимости между этими величинами установить не удалось.

С внедрением рентгеновского метода в практику минералогических исследований развивается понятие о так называемой минералогической неоднородности глауконита. Впервые Дж. Ф. Барст (Burst, 1958₁), описывая минералогическую неоднородность «глауконита», слово «глауконит» брал в кавычки, указывая, что глауконитом называются не только чистые минералы со структурой слюды 1M — 1Md, но и смешанослойные образования, в которых наблюдаются структуры сростания глауконита с другими глинистыми минералами, а также механические смеси глауконита с другими глинистыми минералами. В последующих работах термин «глауконит» используется без кавычек, и поэтому выделение тех же минералогических разновидностей под общим названием глауконит делает последний термином свободного пользования. В таких работах исследование физических свойств и их зависимостей от химического состава сводится к выявлению соотношений между разными минералами (или слоями в смешанослойных минералах) в глобуле, называемой глауконитом (Valeton, 1958; Hower, 1964; Кропачева и др., 1968; Douillet, Odin, 1968; Cimbalnikova, 1970_{1, 2}; Shutov e. a., 1972; Шутов и др., 1975): содержание разбухающих слоев в таких глауконитах, как и в иллиттах, уменьшается с ростом содержания калия (рис. 1.21, Maghnani; Hower, 1964).

Замеры показателей преломления при исследовании МГГ проводятся сравнительно редко (рис. 1.22), что объясняется трудностями работы

с тонкодисперсными минералами. Точность замеров невелика, поэтому вместо трех показателей нередко замеряется один средний. В последнее время выполнены работы, в которых по показателям преломления различаются некоторые структурно-химические особенности смешанослойных глауконит-монтмориллонитовых минералов. Так построена диаграмма (рис. 1.23, а), позволяющая по показателю преломления определять процент разбухающих слоев в глауконитах с различным содержанием железа (Toler, Hower, 1959). Фактически речь идет не о разной железистости глауконита, а о разной примеси алюминиевого минерала группы смектита, или собственно монтмориллонита.

А. Цымбалникова (Cimbalnikowa, 1970₂) предложила график (рис. 1.24) прямолинейной зависимости величины показателя преломления, а также удельного веса от процента разбухающей монтмориллонитовой фазы. В данном случае, как и в предыдущей работе, рассматриваются смешанослойные минералы с разным соотношением слоев железистого глауконита и алюминиевого монтмориллонита, благодаря чему графики функции процента разбухающих слоев от показателя преломления оказались сходными (ср. рис. 1.23, а и рис. 1.23, б). Кроме того, А. Цымбалникова установила прямую зависимость показателей преломления и удельного веса от содержания калия и суммы двух- и трехвалентного железа и обратную их зависимость от количества воды и кремния.

В. Д. Шутов с соавторами (Schutov e. a., 1972; Шутов и др., 1975) показали, что состав слоев разбухающей фазы в смешанослойных минералах, называемых глауконитами, может варьировать от железистых (нонтронитовых) до алюминиевых (монтмориллонитовых); в связи с этим при одних и тех же содержаниях калия (в процентном выражении) химический состав «глауконитов» может значительно различаться. Весьма значительно (как было выявлено выше в настоящей работе) может варьировать состав минералов со структурой слюды политипа 1М — 1Md. Поэтому химизм смешанослойных минералов, относимых к «глаукониту», может оказаться гораздо сложнее, а показатели преломления и удельный вес могут зависеть не только от соотношения разбухающей и слюдяной фаз, но не в меньшей степени от химического состава каждой из них. Однако соотношения химических и физических параметров МГГ (в нашем понимании минералов со структурой слюды 1М — 1Md) остаются совершенно неизученными. Недостаточно исследованы и минералы смектитового ряда с разбухающей структурой. Поэтому невозможно теоретически проверить соотношения химических и физических параметров смешанослойных минералов, относимых в настоящее время многими исследователями к глаукониту.

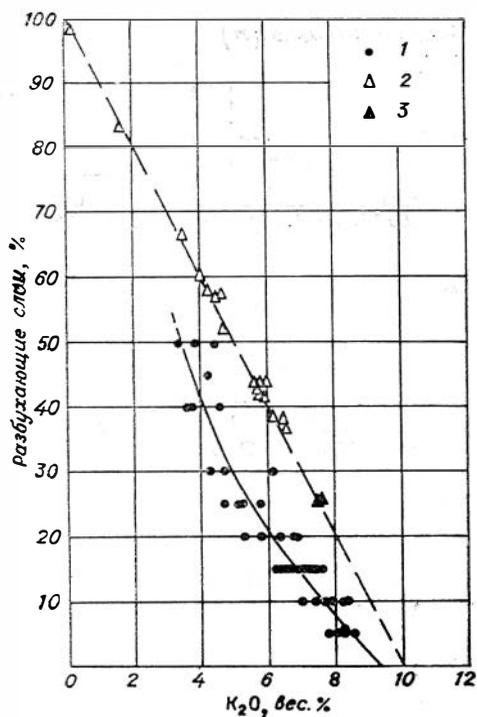


Рис. 1.21. Соотношения между процентом разбухающих слоев в «глауконитах» и содержанием калия (Maghpani, Hower, 1964).

1 — «глауконит», 2 — иллит, 3 — «глауконит» среднего состава.

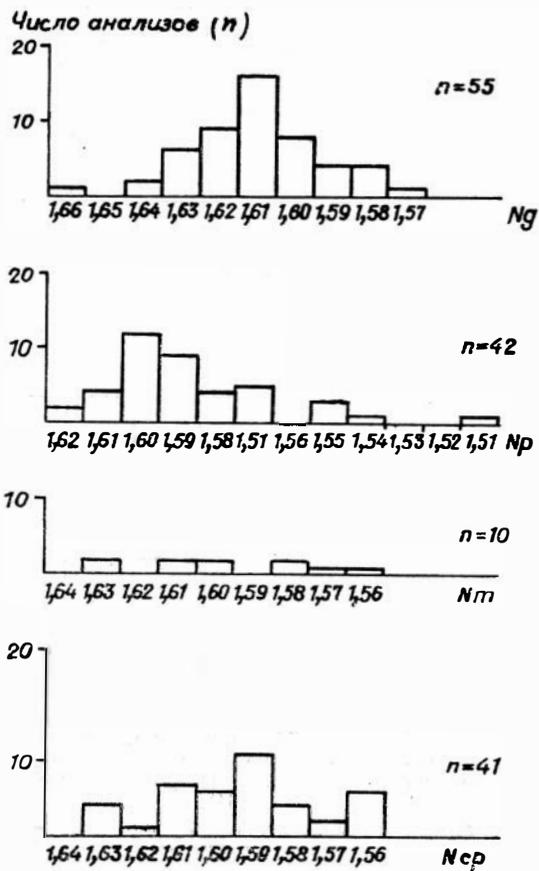


Рис. 1.22. Гистограмма распределения показателей преломления минералов группы глауконита (без разделения по содержанию калия).

Проанализируем более разнообразную и более представительную (120 анализов), чем в рассмотренных выше работах, выборку минералов с известным удельным весом и химическим составом (рис. 1.25) (МГГ и минералов ряда от монтмориллонита к смешанослойным). На рис. 1.25 совершенно отчетливо намечается увеличение удельного веса пропорционально возрастанию содержания калия (т. е. процентного содержания слюдяной фазы). Для всех остальных катионов можно наметить две линии зависимостей: увеличение удельного веса по мере роста в них количества Al , Fe^{3+} и Mg , с одной стороны, и содержания калия — с другой; последняя проявляется наиболее отчетливо на всех графиках. Для установления четкой зависимости удельного веса от химического состава минерала необходимо разделить гетерогенные «глаукониты» на минералогические группы: слюды и смешанослойные слюда-монтмориллонитовые минералы (можно на основе графика

теоретического соотношения зарядов). Сравним зависимости удельного веса от основного состава МГГ, с одной стороны, и от состава минералов всего ряда: монтмориллонит, смешанослойные глауконит-монтмориллонитовые минералы и глауконит — с другой.

Для выборки из 67 проб, содержание K_2O в которых варьирует в пределах 2—10%, наиболее четко (0,81 при $|r_{05}| = 0,24$) проявляется прямая зависимость удельного веса от K , а также Fe^{2+} и Mg (коэффициенты корреляции 0,56 и 0,45 соответственно). Для выборки из 55 проб, в которых содержится 7—8% K_2O , четкой зависимости удельного веса от химического состава минералов не установлено (см. рис. 1.25), почти все коэффициенты корреляции остаются незначимыми; исключение составляет $r_{уд.вес/Mg} = 0,35$ при $|r_{01}| = 0,35$. Для выборки из 40 проб минералов, в которых содержится 6—7% K_2O , все коэффициенты корреляции удельного веса с катионами не достигают значимых величин.

Разделение проб с помощью графика теоретического соотношения зарядов позволило установить существенные различия в соотношениях удельного веса с катионами для двух групп минералов: без дефицита (табл. 1.20) и с дефицитом калия (табл. 1.21). Для первых наиболее четко (—0,36) проявляется отрицательная корреляция удельного веса с молекулярной водой, менее четко (достоверно по r_{05}) — положительная корреляция удельного веса с калием, магнием и двухвалентным железом и недостоверная отрицательная — с трехвалентными катионами, особенно алюминием. Минералы с дефицитом калия отличаются сильной отрица-

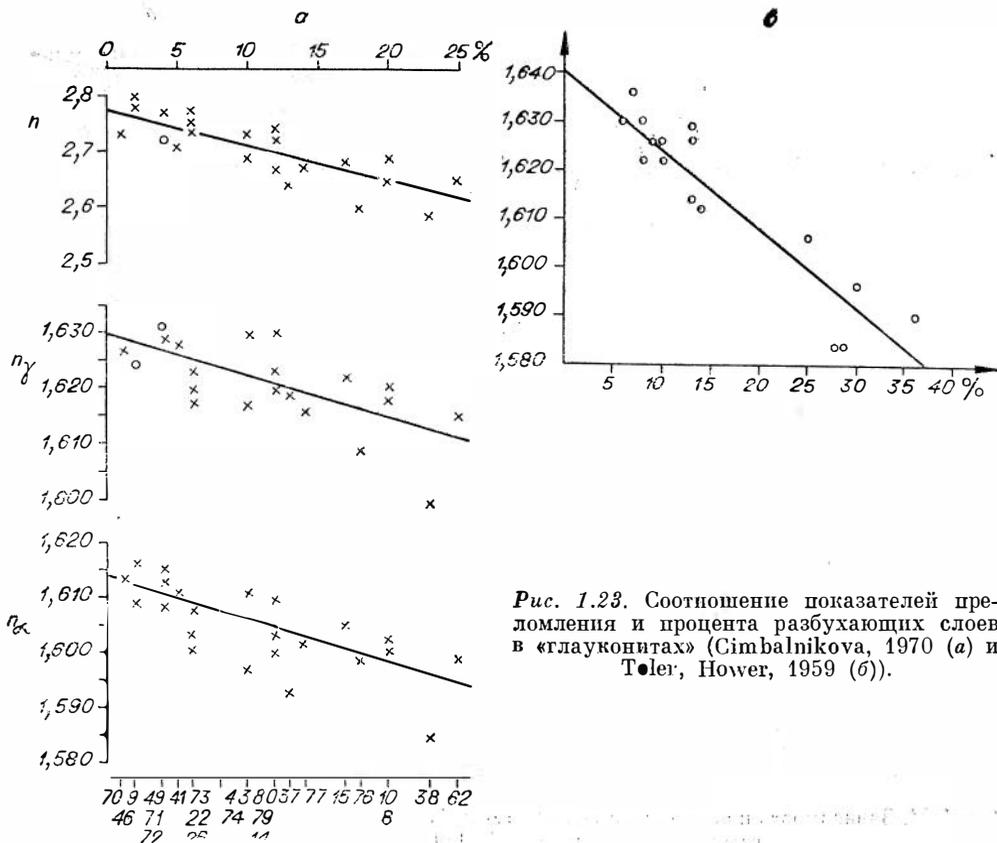


Рис. 1.23. Соотношение показателей преломления и процента разбухающих слоев в «глауконитах» (Cimbalnikova, 1970 (а) и Toler, Hower, 1959 (б)).

тельной корреляцией удельного веса с кремнием, кальцием, трехвалентным железом и сильной положительной корреляцией — с алюминием тетраэдрическим, двухвалентным железом, магнием и калием. Таким образом, в минералах с дефицитом калия, соответствующих смешанослойным образованиям, наблюдается очень четкая зависимость удельного веса от соотношения слюдяной и разбухающей фаз. В МГГ зависимость удельного веса от состава проявляется не столь определенно и в этом отношении глаукониты (неразбухающие минералы со структурой слюды 1М—1Md) сходны с биотитами и флогопитами (Ушакова, 1971).

По-разному выявляется зависимость параметров элементарной ячейки от химического состава МГГ и смешанослойных минералов типа гидрослюда — монтмориллонит. Для МГГ, как и для ряда других слюд (Seifert, 1968), параметр ячейки a не обнаруживает четкой зависимости от состава, так как все коэффициенты корреляции его с катионами (табл. 1.22) не достигают значимых величин; параметр b положительно коррелируется с магнием, отрицательно — с октаэдрическим алюминием; менее четко параметр b связан положительно с трех- и двухвалентным железом. Вполне отчетливо параметр b положительно коррелируется с суммой октаэдрических катионов. Поэтому прямую зависимость параметра b от содержания Mg и Fe^{2+} можно объяснить не только различиями ионных радиусов, но и увеличением общего числа октаэдрических катионов по схеме $2R^{3+} \rightarrow 3R^{2+}$. Увеличение параметра b в связи с замещением алюминия трехвалентным железом подтверждает закономерность, установленную ранее (Михеев, 1954; Seifert, 1968) на слюдах рядов мусковит — глауконит и мусковит — сададонит. Для параметра ячейки c четкого соотношения с химическим составом не устанавливается, как и для угла наклона β . Параметр a положительно коррелируется с параметрами b , c и углом

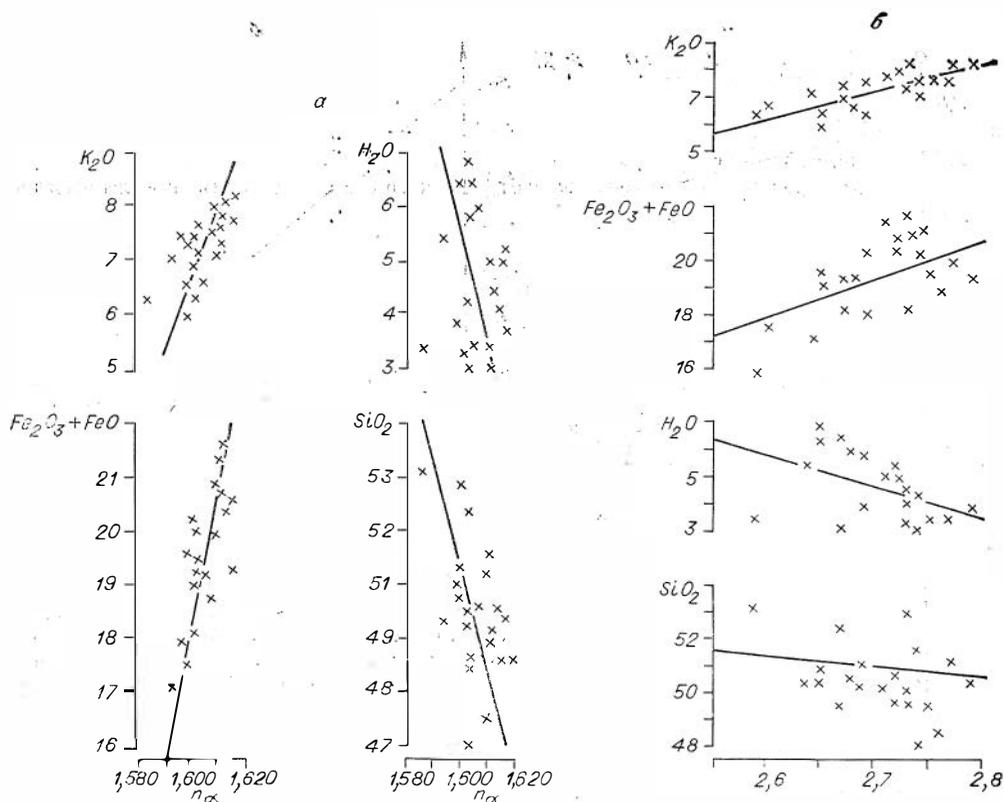


Рис. 1.24. Зависимость показателя преломления (а) и удельного веса (б) от химического состава «глауконитов» (Симбалникова, 1970).

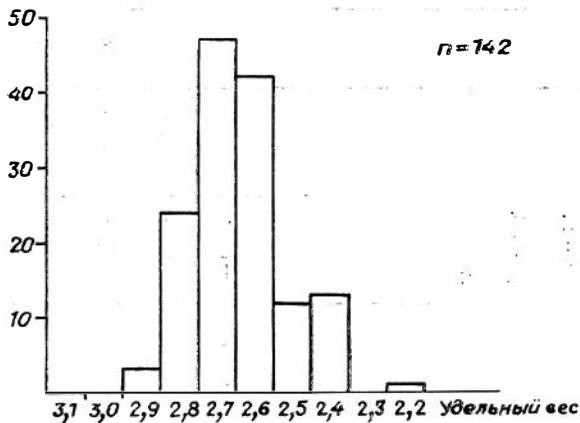
β. Последний, в свою очередь, четкой положительной связью соотносится с параметром *c*. На основании рассмотренных соотношений параметров элементарной ячейки и угла моноклинности можно сказать, что размеры элементарной ячейки определяются соотношением алюминия с железом и магнием; фактически они не зависят от содержания кремния и калия.

В минералах с дефицитом калия (табл. 1.23) параметры *a* и *c*, как и в МГГ (т. е. минералах без дефицита калия), а также угол моноклинности β значимо не коррелируются с химическим составом; параметр *b* положительно связан с кремнием, трехвалентным железом и калием и отрицательно — с алюминием тетраэдрическим и особенно октаэдрическим и гидроксильным анионом. Параметры ячейки *a*, *b* и *c* между собой коррелируются незначимо, только угол β имеет четкую положительную связь с параметрами *a* и *c* и отрицательную — с параметром *b*. Таким образом, в минералах с дефицитом калия параметры элементарной ячейки определяются совершенно иным соотношением с катионами основного состава: параметр *b* в них положительно связан с кремнием, трехвалентным железом и калием, тогда как в МГГ — с трех- и двухвалентным железом и магнием, и практически не зависит от содержания кремния и калия. Черты сходства в соотношениях параметров элементарной ячейки с химическим составом МГГ, с одной стороны, с соотношением таковых в высокотемпературных низкокремнистых слюдах — с другой, подтверждают правомерность отбраковки минералов группы глауконита по графикам теоретического соотношения зарядов.

В настоящей работе не рассматриваются соотношения интенсивности отражений с химическим составом МГГ, поскольку эта зависимость оказалась сложной и природа соотношений этих параметров остается невы-

Число анализов

а



- + 1
- ⊕ 2
- 3
- ⊙ 4
- 5
- 6

б

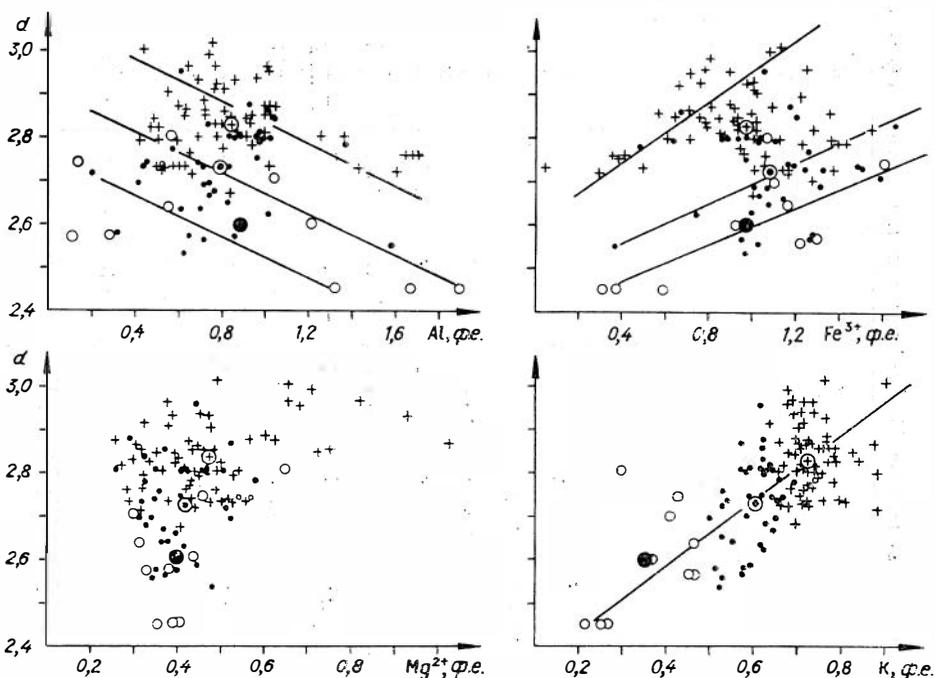


Рис. 1.25. Гистограмма распределения значений удельного веса (а) и графики соотношений удельного веса с содержанием Fe^{3+} , Al, Mg и K в минералах группы глауконита (б).

Содержание K_2O : 1—2 — более 7% (1) и среднее значение для них (2); 3—4 — 5—7% (3) и среднее значение для них (4); 5—6 — менее 5% (5) и среднее значение для них (6).

яснейшей. Можно лишь отметить, что причинами изменения интенсивности отражений, кроме химического состава минерала, являются степень его окристаллизованности, упорядоченность расположения атомов в структуре, характер ориентировки слоев и вторичные процессы изменения. Последние в ряде случаев резко искажают интенсивность отдельных отражений (главным образом 112, 003, 022, 112) вплоть до полного их исчезновения и резкого усиления других (003, 022), что позволяет различать по рентгенограммам измененные и неизмененные МГГ. Вторичные изменения

Зависимость удельного веса минералов (без дефицита калия) группы глаукогонита от их химического состава

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	ОН	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI	Уд. вес
Ti	-0,07														
Al	-0,18	-0,35													
Fe ³⁺	-0,03	0,23	-0,87												
Fe ²⁺	-0,06	0,23	-0,19	-0,14											
Mg	-0,31	0,27	-0,27	-0,08	0,55										
Ca	-0,25	0,07	-0,04	-0,05	-0,06	0,24									
Na	-0,01	0,12	-0,38	0,41	-0,14	-0,07	0,19								
K	0,14	0,07	-0,15	-0,03	0,16	0,04	0,28	0,19							
ОН	-0,02	0,15	-0,27	0,22	0,25	0,13	-0,17	0,08	0,14						
nH ₂ O	-0,13	-0,20	-0,25	0,38	-0,24	0,01	-0,03	0,17	-0,44	0,14					
Al _{IV}	-1,00	0,07	0,18	0,03	0,06	0,31	0,25	0,01	-0,14	0,02	0,13				
Al _{VI}	0,08	-0,38	0,96	-0,88	-0,22	-0,35	-0,11	-0,39	-0,15	-0,29	-0,26	-0,08			
ΣVI	-0,16	0,10	-0,01	-0,19	0,64	0,83	-0,10	-0,32	-0,27	0,12	0,09	0,46	-0,13		
Уд. вес	0,06	0,10	-0,14	-0,04	0,28	0,27	0,16	-0,12	0,30	-0,06	-0,36	-0,06	-0,15	0,16	
\bar{X}	3,60	0,01	0,83	0,97	0,16	0,49	0,04	0,03	0,73	2,48	0,78	0,40	0,43	2,07	2,83
s	0,08	0,01	0,33	0,31	0,07	0,17	0,04	0,03	0,06	0,19	0,32	0,08	0,32	0,10	0,08

Зависимость удельного веса минералов (с дефицитом калия) группы глаукогния от их химического состава

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI	Уд. вес
Ti	-0,16														
Al	-0,45	0,10													
Fe ³⁺	-0,01	-0,15	-0,83												
Fe ²⁺	-0,19	-0,02	0,52	-0,61											
Mg	-0,42	0,48	0,10	-0,14	0,03										
Ca	0,40	-0,02	-0,59	0,39	-0,47	-0,01									
Na	-0,02	-0,16	-0,05	0,14	-0,28	-0,24	0,03								
K	-0,66	-0,13	0,39	-0,16	0,57	0,25	-0,57	-0,22							
OH	-0,36	0,03	-0,20	0,41	-0,03	0,08	0,11	-0,13	0,19						
nH ₂ O	-0,30	-0,06	-0,17	0,38	-0,20	0,05	0,09	0,16	0,00	-0,43					
Al _{IV}	-0,98	0,16	0,40	0,05	0,14	0,43	-0,38	0,00	0,64	0,33	0,26				
Al _{VI}	0,03	0,02	0,87	-0,93	0,46	-0,12	-0,45	-0,07	0,08	-0,44	-0,36	-0,07			
Σ VI	-0,72	0,27	0,59	-0,42	0,55	0,65	-0,58	-0,40	0,64	0,14	0,03	0,70	0,27		
Уд. вес.	-0,60	0,26	0,54	-0,39	0,44	0,48	-0,57	-0,08	0,66	-0,12	-0,25	0,60	0,27	0,71	
\bar{X}	3,723	0,009	0,646	1,042	0,178	0,447	0,444	0,039	0,632	2,599	0,866	0,282	0,372	2,040	2,745
s	0,127	0,008	0,253	0,251	0,086	0,110	0,042	0,064	0,081	0,371	0,478	0,115	0,222	0,078	0,146

Т а б л и ц а 1.22
З в е д е н и е п а р а м е т р о в э л е м е н т а р н о й я ч е й к и м и н е р а л о в (б е з д е ф и ц и т а к а л и я) г р у п п ы г л а у к о н и т а о т и х х и м и ч е с к о г о с о с т а в а

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI	a	b	c	β
Ti	0,11																	
Al	-0,52	-0,09																
Fe ³⁺	0,32	0,07	-0,81															
Fe ²⁺	0,18	-0,09	-0,33	-0,13														
Mg	-0,25	-0,05	-0,33	-0,09	0,61													
Ca	-0,20	0,09	-0,13	0,10	-0,16	0,18												
Na	0,31	0,04	-0,32	0,28	-0,03	-0,09	0,30											
K	0,41	-0,18	-0,48	0,27	0,29	0,13	0,03	0,22										
OH	-0,04	-0,01	-0,10	0,09	0,03	0,16	-0,29	-0,18	0,07									
nH ₂ O	0,06	-0,18	-0,13	-0,01	0,35	0,21	-0,32	0,07	0,26	0,46								
Al _{IV}	-1,00	-0,11	0,52	-0,32	-0,18	0,25	0,20	-0,31	-0,41	0,04	-0,06							
Al _{VI}	-0,30	-0,07	0,96	-0,81	-0,33	-0,44	-0,22	-0,28	-0,43	-0,11	-0,12	0,30						
ΣVI	-0,44	-0,20	0,00	-0,33	0,62	0,87	-0,10	-0,36	-0,13	0,18	0,27	0,44	-0,12					
a	-0,30	-0,01	-0,12	0,25	-0,03	0,14	0,10	-0,02	-0,21	-0,15	-0,14	0,30	-0,23	0,16				
b	-0,12	-0,17	-0,40	0,35	0,26	0,44	0,01	0,00	-0,14	0,18	0,13	0,12	-0,50	0,43	0,65			
c	-0,12	-0,08	-0,00	0,06	-0,09	-0,00	0,24	0,49	-0,18	-0,13	0,01	0,12	-0,05	-0,03	0,48	0,29		
β	-0,33	-0,12	0,17	0,04	-0,22	-0,14	0,07	0,09	-0,17	-0,21	0,06	0,33	0,09	-0,06	0,71	0,21	0,57	
\bar{x}	3,58	0,01	0,85	0,91	0,18	0,53	0,03	0,02	0,75	2,50	0,72	0,41	0,44	2,09	5,29	9,09	10,20	101,53
s	0,09	0,01	0,35	0,25	0,07	0,19	0,03	0,02	0,05	0,25	0,17	0,09	0,31	0,12	0,02	0,02	0,07	0,73

Зависимость параметров элементарной ячейки минералов группы глауконита от их химического состава (минералы с дефицитом калия)

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI	a	b	c	β	
Ti	-0,35																		
Al	-0,43	0,13																	
Fe ³⁺	0,07	-0,05	-0,84																
Fe ²⁺	-0,05	-0,02	0,01	-0,27															
Mg	0,09	-0,02	-0,27	-0,11	0,33														
Ca	-0,34	0,28	0,11	-0,08	0,04	0,00													
Na	0,04	0,09	-0,14	0,27	-0,08	-0,42	0,13												
K	0,10	-0,31	-0,16	-0,15	0,40	0,54	-0,25	-0,50											
OH	-0,20	0,01	0,15	0,01	-0,18	-0,15	0,30	0,10	-0,36										
nH ₂ O	0,25	0,16	-0,21	0,24	-0,30	-0,04	-0,10	0,12	-0,46	0,19									
Al _{IV}	-1,00	0,35	0,43	-0,07	0,05	-0,09	0,34	-0,04	-0,10	0,20	-0,25								
Al _{VI}	-0,13	0,02	0,95	-0,90	-0,02	-0,26	-0,00	-0,14	-0,15	0,09	-0,14	0,13							
ΣVI	-0,57	0,05	0,22	-0,26	0,50	0,43	-0,07	-0,47	0,72	-0,19	-0,50	0,57	0,04	0,38					
a	0,08	-0,13	-0,22	0,19	0,21	0,07	-0,08	-0,12	0,07	0,12	0,25	-0,08	-0,23	0,16					
b	0,34	-0,27	-0,59	0,44	0,07	0,19	-0,22	0,02	0,35	-0,39	-0,09	-0,34	-0,55	-0,06	0,11				
c	-0,22	-0,10	-0,00	0,03	0,11	0,01	0,45	0,21	0,01	-0,07	-0,23	0,22	-0,08	-0,12	0,14	0,17			
β	-0,23	0,14	0,20	-0,10	-0,08	-0,03	0,29	0,15	-0,30	0,38	0,17	0,23	0,12	0,03	0,34	-0,32	0,40		
\bar{x}	3,64	0,02	0,85	0,98	0,16	0,43	0,04	0,04	0,59	0,02	1,00	0,36	0,49	2,06	5,30	9,08	10,21	101,77	
s	0,09	0,02	0,30	0,27	0,05	0,11	0,05	0,03	0,12	0,44	0,61	0,09	0,26	0,05	0,08	0,04	0,17	0,67	

иногда проявляются на рентгенограммах в резком изменении величины отражения 060. Например, сколиты, вместо $1,508 \text{ \AA}$ показывают при ожелезнении $1,512\text{--}1,519 \text{ \AA}$. Следовательно, рентгеновский метод может широко использоваться для диагностики измененных и неизмененных разновидностей МГГ.

Наряду с рентгеновским в практику минералогических исследований широко вошли спектроскопические методы. Из-за сложности расчетов спектров эти методы не дают полной информации о структуре и кристаллохимии минералов, однако служат хорошим дополнением к фазовому рентгеновскому анализу.

Инфракрасная спектроскопия успешно используется для диагностики минералов, в том числе слюд, и позволяет различать некоторые особенности их химического состава (Stubicân, Roy, 1961; Jorgenson, 1966; Moenke, 1966); для диагностики глауконитов, замещенных различными обменными катионами (Maghnani, Hower, 1964). Нами исследовалось около 300 ИК-спектров поглощения МГГ при нормальных температурах и давлениях и на этом материале удалось установить диагностические признаки минеральных видов (Николаева и др., 1971). Алюминиевые, магниевые и железистые МГГ имеют специфические спектры (см. рис. 2.1): первые сходны со спектрами диоктаэдрических слюд (мусковитов), вторые — со спектрами триоктаэдрических слюд (биотитов, флогопитов), железистые минералы имеют спектры переходного типа. Приведем характеристики эталонных спектров этих минералов. Для сколита характерно хорошее разрешение трех главных деформационных полос Si—O с максимумами $435, 475$ и 525 см^{-1} ; последняя полоса приписывается колебаниям Si—O—Al_{VI} (Stubicân, Roy, 1961); с увеличением содержания Al_{VI} она смещается до 535 см^{-1} . Основная полоса валентных колебаний Si—O проявляется на 1000 см^{-1} и имеет плечо на 1080 см^{-1} . С основной полосой почти сливается полоса на 920 см^{-1} , которая приписывается колебаниям Al—OH. Проявляются три слабые полосы на $680, 755$ и 830 см^{-1} . В области валентных колебаний OH наблюдаются 3 полосы с максимумами при $3530, 3550$ и 3615 см^{-1} , причем интенсивность последней значительно выше интенсивности первых двух; полосы отвечают, очевидно, трем видам гидроксильных групп различной степени связности и координирующихся с разными октаэдрическими катионами.

В глауконитах полосы деформационных колебаний Si—O довольно сближены ($440, 463$ и 495 см^{-1}). Слабые полосы проявляются на 680 и 830 см^{-1} ; характерная для сколитов полоса 755 см^{-1} обычно не проявляется. Плечо Si—O валентных колебаний на 1080 см^{-1} тоже отсутствует. В области валентных колебаний OH⁻ в глауконитах четко разрешаются две полосы с максимумами 3530 и $3600\text{--}3615 \text{ см}^{-1}$, причем в отличие от сколитов интенсивность первой выше, чем второй.

Железомagneзиальный минерал, именующийся булайинитом (ранее назывался нами селадопитом), четко отличается от глауконита и сколита областью деформационной полосы Si—O, имеющей, как триоктаэдрические слюды, один широкий пик около 470 см^{-1} . Очень слабо у основания его проявляется волна около $440\text{--}415 \text{ см}^{-1}$. Две слабые полосы наблюдаются на 680 и 800 см^{-1} . Плечо Si—O валентных колебаний с максимумом около 1080 см^{-1} выражено наиболее четко среди всех минералов рассматриваемой группы. В области валентных колебаний OH-групп наблюдается, как и у глауконитов, интенсивная полоса с максимумом на 3530 см^{-1} и слабая — на 3600 см^{-1} .

В вакууме 10^{-4} атм при температуре жидкого азота и комнатной на ИК-спектрах МГГ появляется новая полоса в области валентных колебаний OH-групп на 3700 см^{-1} , которая при нормальном давлении отсутствует. Природа полосы «блуждающего» гидроксила(?) остается невыясненной.

Минералы, испытавшие вторичные изменения, нередко имеют спектры, не отвечающие эталонным: сколиты, подвергшиеся ожелезнению, только

в области $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ имеют полосы, характерные для алюминиевых МГГ, а в области $3400\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ — полосы, характерные для железистых; глаукониты, обогащенные при изменении алюминием, имеют спектр, отличающийся от эталонного полосами в области $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$, обнаруживаемыми обычно у сколита. Такие примеры можно было бы продолжить, однако природа изменений спектров остается невыясненной вследствие трудоемкости расчетов.

Некоторые особенности кристаллохимии МГГ (исследовалось около 100 образцов) удалось выявить по спектрам ЭПР (электронного парамагнитного резонанса): формы вхождения и распределения Fe^{3+} , положение Mn^{2+} в структуре, дефекты структуры в виде F-центра (Щербакова и др., 1975). Комплексы трехвалентного железа Fe^{3+} (I) в областях с высокой локальной концентрацией проявляются во всех образцах в виде широкой линии с $g = 2,0$ и полушириной $1000\text{--}1800$ э. Одиночные комплексы Fe^{3+} (II) в областях с существенно меньшей локальной концентрацией устанавливаются по линии с $g = 4,3$ с полушириной около 100 э. По-видимому, одиночные комплексы Fe^{3+} (III) проявляются в виде сложной системы линии в области значений g -факторов от $3,5$ до $2,5$. Характеристика минералов оказалась достаточно четкой по отношению K амплитуд линий Fe^{3+} (II) : Fe^{3+} (I) = K .

Величина K отчетливо уменьшается от $1,5$ до 0 от алюминиевых и магниевых минералов к железистым, на основании чего можно выделить три типа спектров, отвечающих их разному химическому составу. В алюминиевых минералах (сколитах) величина K колеблется от $1/5$ до $3/2$ (рис. 1.26, а), т. е. интенсивности линий от Fe^{3+} (I) и Fe^{3+} (II) вполне сопоставимы; присутствуют линии от Fe^{3+} (III). В магниевых минералах (булайинитах) величина K колеблется в сравнительно узких пределах — от $1/2$ до $1/5$ (рис. 1.26, б); сопутствующие линии Fe^{3+} (III) также характерны для них. В железистых минералах (собственно глауконитах) величина K отличается резко пониженными значениями — $1/40\text{--}1/36$ (рис. 1.26, в), иногда возрастая до $1/8$ и $1/10$. Линии от Fe^{3+} (III) проявляются редко.

Термическая обработка не меняет форму спектров МГГ. Очевидно, окисление двухвалентного железа и дегидратация, происходящие при повышении температуры, не отражаются на спектрах ЭПР.

В измененных МГГ линии от Fe^{3+} (III), как правило, отмечаются (рис. 1.26, г) независимо от первичного химического состава минерала. Наряду с линиями от Fe^{3+} (III) в измененных МГГ, содержащих фтор, наблюдается линия F-центра, интенсивность которой прямо пропорциональна содержанию фтора в минералах (особенно алюминиевых и магниевых). Таким образом, спектры ЭПР могут служить не только для диагностики МГГ разного состава, но и для распознавания их измененных и неизмененных разновидностей. Последнее особенно ценно, поскольку методом ЭПР устанавливаются начальные признаки изменения минералов, которые визуальными, а также по химическому составу еще не распознаются. Особое значение этот метод может иметь при отборе реперных геохронологических проб, так как даже незаметные (для человеческого глаза) изменения оказывают весьма существенное влияние на сохранность радиогенного аргона. Измененные МГГ дают, как правило, заниженные («омоложенные») цифры изотопного возраста.

Высокие содержания железа в МГГ позволили провести изучение их мессбауэровских спектров (Амирханов и др., 1969, 1971; Bancroft e. a., 1967; Малышева и др., 1975). Установлено, что спектр неизмененных глауконитов отличается от спектра измененных глауконитов значительно сильнее, чем спектры неизмененных глауконитов разного возраста между собой. Одни исследователи считают, что спектр не зависит от возраста глауконита (Амирханов и др., 1969, 1971), другие (Малышева и др., 1975) устанавливают заметное изменение мессбауэровского спектра глауконитов с воз-

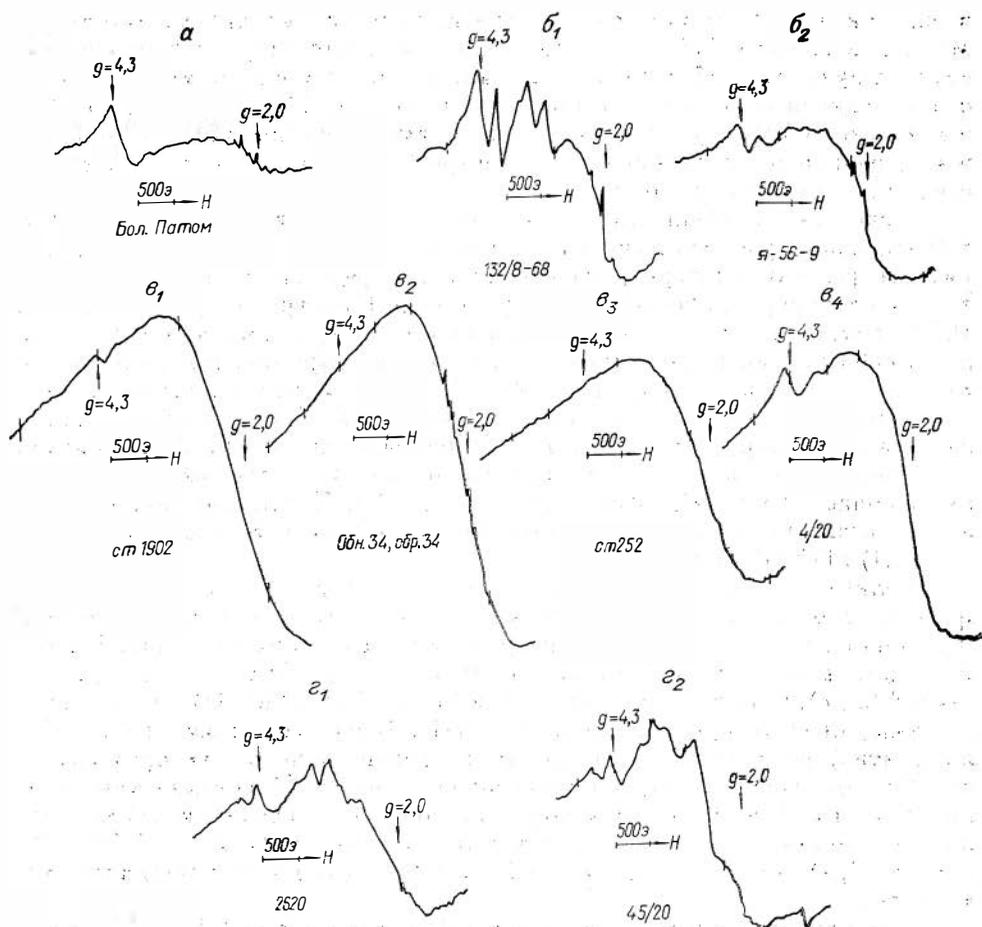


Рис. 1.26. Спектры электронного парамагнитного резонанса минералов группы глауконита.

а — сколит, б — булайинит, в — глауконит, г — измененные сколит (обр. 2620) и глауконит (обр. 45/20).

растом; не объясняя, однако, что определяет специфику спектра и как он зависит от химического состава минералов. Т. В. Малышева с соавторами, указывая на значительные отличия спектров измененных глауконитов от спектров неизменных; полагают, что основной причиной изменения минералов является их прогрев; в одном случае для мелового глауконита искажение спектра объясняется выветриванием минерала. Трудно согласиться с мнением авторов о том, что изменения мезозойских, как и нижнерифейских, глауконитов происходили под влиянием близких температур, тем более, что начинаются такие изменения при температуре не ниже 300°C (по данным тех же авторов). Очевидно, в первую очередь можно ожидать изменение спектров в зависимости от химического состава МГГ как первичного, так и вторичного, т. е. искаженного в результате изменений этих минералов; однако такой зависимости авторы, к сожалению, не попытались установить.

Тем не менее мессбауэровские спектры глауконитов позволяют различать неизменные и измененные их разновидности, что имеет очень важное значение для выбора реперных геохронологических проб. Природа изменений глауконитов и характер проявления этих изменений на спектрах, а также эталонные спектры глауконитов разного состава и возраста требуют дальнейших исследований.

В заключение следует подчеркнуть, что все методы существенно дополняют друг друга, выявляя определенные структурные и кристаллохимические особенности минералов и их генетических разновидностей (измененных и неизмененных). Разные методы фиксируют начало вторичных изменений на разной степени их проявления. Поэтому для всесторонней характеристики МГГ и их генетических разновидностей необходим целый комплекс физических методов. Метод ЭПР ценен тем, что он фиксирует начальную стадию изменения МГГ (особенно относительно слабозелезистых), связанного с выносом из структуры трехвалентного железа, и образование F-центра, когда визуально процесс изменения еще не распознается. Мессбауэровский метод устанавливает четко изменения в высокожелезистых минералах. ИК-спектры позволяют различать некоторые особенности химизма процессов изменения, рентгеновский метод свидетельствует о совершенстве структуры минерала и интенсивности изменений. На ИК-спектрах более четко, чем по рентгеновским данным, фиксируется степень «диоктаэдричности» слюды: при одних и тех же значениях межплоскостного расстояния 060 на рентгенограмме ИК-спектр меняет форму от слюды диоктаэдрического типа к слюде триоктаэдрической по мере увеличения суммы октаэдрических катионов. Однако далеко не все задачи кристаллохимии в настоящее время решены физическими методами. Основные трудности вызывает интерпретация разнообразных данных вследствие отсутствия структурных исследований глауконитов, а также теоретических расчетов спектров, которые могли бы служить эталонами при массовых фазовых анализах минералов.

ИЗМЕНЕНИЯ ГЛАУКОНИТА В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

В природных условиях глаукониты могут подвергаться воздействию одновременно нескольких факторов, расшифровка которых оказывается весьма затруднительной. Поэтому прежде чем рассматривать процесс в природе, обратимся к относительно простым экспериментам по изменению глауконита, а также некоторых родственных ему минералов (слюд, тонкодисперсных глинистых и т. п.).

§ 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ГЛАУКОНИТА

Измельчение

Простейший способ изменения тонкодисперсного минерала — дробление. При измельчении (Попов, Зубкович, 1963) появляется заряд на поверхности скола, которая представляет собой оборванный край кристаллической решетки, сплошь состоящий из атомов с некомпенсированными электровалентными связями. Эта наиболее химически активная поверхность играет определенную роль в обмене катионов. Она может нести разноименные заряды, обусловленные атомами кремния, алюминия, магния, кислорода, а также электронейтральные гидроксильные группы, которые в обменном процессе также играют большую роль. Под влиянием активных центров и связанных с ними молекул воды происходит аморфизация поверхностного слоя минерала, ведущая к переходу кристаллического вещества в коллоидное состояние (Егоров, 1963; и др.). Ненасыщенный заряд в одних минералах компенсируется протоном, переводящим кислород в OH^- -группу, в других происходит насыщение поверхности скола гидроксильными ионами. Минералы первой группы повышают рН суспензии истирания до щелочной реакции (монтмориллонит, кварц) за счет уменьшения в воде концентрации водородных ионов. Минералы второй группы, наоборот, понижают рН суспензии до кислой реакции за счет снижения концентрации гидроксильных ионов. Ко второй группе минералов относятся каолинит, диккиг, галлуазит, иллит (Молчанов, Архипенко, 1966). Глауконитовые суспензии, приготовленные нами с помощью ультразвукового диспергатора, также показывают кислую реакцию, следовательно, при измельчении на поверхности частиц локализуются гидроксильные диполи.

Обобщая экспериментальные данные по влиянию тонкого измельчения на физико-химические свойства твердых тел, Г. С. Ходаков (1963) отмечает, что при измельчении увеличивается удельная поверхность, удельная реакционная способность веществ в твердом состоянии и их адсорбционная способность, изменяется плотность, снижается темпера-

тура фазовых превращений. Основные причины изменения физико-химических свойств твердых тел в результате механического диспергирования следующие: 1) изменение размеров и формы частиц и увеличение их поверхности; 2) механическое нарушение кристаллической структуры поверхностных слоев частиц, переход их в результате пластических деформаций в квазиаморфное метастабильное при обычных температурах состояние с высокой плотностью дефектов и более высокой, чем до измельчения, свободной энергией; 3) обнажение поверхностей частиц с некомпенсированным зарядом; такие поверхности активно вступают в реакции.

За одинаковое время при сухом измельчении обнаруживается значительно большее изменение структуры слюды, кварца, графита и других минералов, чем при измельчении в воде, спирте и других нейтральных жидкостях.

При истирании глауконита в спирте кристаллиты его разориентируются вдоль оси c (в плоскости $a - b$), с чем связаны широкие вариации интенсивности отражения 001 (уменьшается в 3—5 раз, иногда почти на порядок) при одном и том же содержании калия. В неосторожно растертых глауконитах интенсивность отражений $1\bar{1}\bar{2}$, 022, 003 и 112 может понизиться (а в крайних случаях — исчезнуть совсем) в 2—3 раза. Поскольку все анализы минералов проводятся на порошках, необходимо иметь в виду, что при приготовлении порошка всегда вносятся изменения в природное вещество: меняется величина и характер его свободной поверхности, расплывается структура. При более грубом воздействии может произойти химическое изменение минерала — гидратация и окисление. Длительное измельчение глауконита в жидкой фазе, воде, как и других слюд (Гусев и др., 1966), приведет, очевидно, к выходу из структуры кремния, алюминия, калия и магния и замещению их главным образом железом, гидроксилами и молекулярной водой.

Кислотная обработка

Изменение глауконита в кислой среде моделируется процессом кислотной обработки (Gastuche, 1960; Gastuche, Fripiat, 1962; Delvaux e. a., 1966). Реакция обусловлена активностью атомов водорода — протона. Размер и форма зерен, распределение частиц по размерам, структура и структурные дефекты влияют на механизм воздействия, регулируя тем самым скорость реакции. В реакциях, происходящих на границе твердое тело — жидкость, одновременно с растворением идет процесс преобразования и тем самым преобразуется поверхность зерна. Изменение общей скорости реакции в связи с изменением формы, размеров, поверхности и распределения частиц исследовано Б. Дельмоном (Delmon, 1961), который интерпретирует кривые в координатах: процент трансформации минерала — время в зависимости от формы и размера частиц, температуры реакции, концентрации реагента. Было установлено, что из глауконита первыми удаляются обменные катионы (K , Fe^{3+}), им соответствует прямолинейная функция, затем октаэдрические и последние — тетраэдрические. Окта- и тетраэдрические катионы имеют криволинейные функции выхода во времени. Калий и магний характеризуются прямолинейной функцией на всем интервале выхода, что, возможно, отвечает их строгой локализации внутри кристаллической решетки (сами авторы эксперимента такого вывода, однако, не делают). Скорость выделения алюминия первоначально высокая, затем весьма ограниченная; перегиб кривой, как и в случае с хлоритом (Brindley, Youell, 1951) и монтмориллонитом (Mering, 1949), объясняется различной координацией алюминия в структуре глауконита: октаэдрической в первом случае, тетраэдрической — во втором. Тетраэдрическая координация допускается также для трех- и двухвалентного железа (Gastuche, Fripiat, 1962). В результате выщела-

чивания тетраэдрического алюминия и всех октаэдрических катионов возникает кремневый гель, сохраняющий округлую форму глобулы глауконита. Этот факт, давно и хорошо известный, в последнее время подтвержден рентгеновскими и ИК-спектрометрическими исследованиями (Farmer, 1958; Matossi, 1949). Однако при кислотной обработке кремнезем частично также переходит в раствор. Остается не вполне ясным преобразование октаэдрического слоя: когда ИК-спектры показывают полное его разрушение, рентген еще фиксирует базальное отражение 001 (Gastuche, Fripiat, 1962). Эти авторы предполагают, что катионы замещаются ионами гидрония (гидратированный ион водорода в водном растворе, H_3O^+) таким образом, что кислородная решетка остается частично неизменной. Однако линии, характерные для гидрония (Мельников, Мельник, 1969), на ИК-спектрах кремневого геля не зафиксированы и не ясно, снималась ли область, где эти линии должны проявиться. В кислой среде высокой подвижностью обладает алюминий; отмечается, что он легко мигрирует из тетраэдрической координации в октаэдрическую (Fripiat e. a., 1961), а также в межслоевое пространство (Jackson, 1960), приостанавливая тем самым разбухание структуры (в частности, монтмориллонита). Многие авторы отмечают исключительно высокую подвижность в кислой среде трехвалентного железа и калия, легко удаляющихся из глауконита при обработке кислотой.

Выход калия из структуры глауконита (как вообще из слюды диоктаэдрического типа) может компенсироваться разными способами (Мельников, Мельник, 1969): замещением алюминия на кремний, калия на оксоний, гидроксил на воду или кислорода на гидроксил. Возможна также компенсация дефицита калия изменением числа и (или) валентности октаэдрических катионов. Для иллитов экспериментально доказано (Rosenquist, Jorgenson, 1963) замещение калия водой с дополнительными гидроксильными группами.

Выщелачивание калия

Фракции глауконита, а также иллита и смешанослойного иллит-монтмориллонита менее 2 мкм многократно обрабатывались раствором хлористого натрия и бортетрафенила натрия (Huff, 1972). Рентгеновским методом в минералах после обработки установлен вермикулитоподобный минерал, а также монтмориллонит. На фотографиях под электронным микроскопом в частицах минерала видны новообразованные трещины, параллельные оси *c*, разделяющие частицы на узкие пластинки или волокна. Расстояние между трещинами по мере увеличения времени обработки частиц уменьшается. Предполагается, что растрескивание частиц при удалении межслоевого калия обусловлено снятием напряжений кристаллической структуры, которые вызваны несоответствием параметров тетраэдрических слоев. В частицах минералов такие трещины появляются в ослабленных или дефектных зонах.

Окисление

Изменение слюды в связи с окислением двухвалентного железа лучше всего изучено на биотитах (Barshad, 1948; Дьяконов, 1964; Farmer e. a., 1971; Яковлев и др., 1973). Окисление железа может компенсироваться потерей гидроксильного протона; при этом окисляется не все железо, а лишь два атома, тогда как третий атом двухвалентного железа должен сохраниться в закисной форме. Дальнейшее окисление железа в биотите приводит либо к частичному выходу его из структуры, либо к потере межслоевого калия. Изменение положительного заряда катионов октаэдри-

ческой и (или) межслоевой позиции влечет за собой изменение степени «триоктаэдричности», уменьшение кулоновских сил связи между слоями, что благоприятствует проникновению в межслоевые промежутки обменных катионов, связанных с водой. В. А. Бассет (Basset, 1959) предполагает, что наряду с молекулярной присутствует гидроксильная межслоевая вода, связанная с обменными катионами.

Относительно небольшое содержание двухвалентного железа в глауконитах позволяет предполагать, что окисление будет сопровождаться в щелочной и нейтральной среде потерей протона (водорода), в кислой — вероятнее всего потерей межслоевого калия и выходом железа из октаэдрического слоя. В отличие от кислой в щелочной среде при окислении железа можно наблюдать кажущуюся фиксацию калия или, по крайней мере, понижение способности минерала к миграции калия, как это обнаружено в эксперименте с биотитом и вермикулитом (Barshad, Fawsi, 1968). И. А. Львова (1974) установила, что чем выше содержание двухвалентного железа в слюде, тем труднее она поддается вермикулитизации, поскольку при окислении железа удаляются гидроксильные группы. Считается, что этот эффект связан с увеличением сил притяжения между ионами калия и кислорода в поверхностных слоях, которые вызываются наклоном диполей октаэдрических гидроксидов от перпендикулярного положения в неокисленных строго триоктаэдрических биотитах до наклонного по отношению к плоскости слоя в окисленных биотитах и вермикулитах, с приближающимися к диоктаэдрическим структурами. Устойчивость калия также повышается при замещении гидроксила фтором, и, чем больше фтора, тем устойчивей калий (Львова, 1974).

Термическая обработка

Термическая обработка глауконита на воздухе ведет к окислению в нем железа и дегидратации по мере повышения температуры прогрева до 600—700°C: постепенно теряется адсорбированная и межслоевая вода и гидроксильная группа, а затем происходит разрушение кристаллической решетки (Казаков, 1937; Формозова, 1949; Лазаренко, 1956; Корнева, Николаева, 1971; Иванова, 1974). Начиная с 300°C и выше термическая реакция сопровождается выходом из решетки газов — аргона (в том числе радиогенного) и пентана (Мурина, Спрингсон, 1961; Анохина, 1969). Зерна глауконита и полученные из них порошки прогревались нами в воздушной среде в течение 1 ч, после чего продукты термической обработки изучались химически, а также методом ИКС и рентгенографически. Изучение продуктов термической обработки порошков глауконитов показывает, что как в нашем эксперименте, так и по всем приведенным в литературе данным наблюдается значительная потеря глауконитами гидроксильной воды в результате прогрева уже при 400°C. В том же температурном интервале происходит почти полное окисление железа. Фтор, по нашим данным (табл. 2.1), полностью сохраняется в структуре до температуры 600°C, но и в продуктах отжига при 800°C содержание фтора снижается совсем незначительно, причем более заметно в низкофтористых образцах. Зерна глауконита изменяются при нагревании односторонне с порошками, однако после прогрева при температуре 400°C в порошках воды остается значительно меньше, чем в зернах. В последних воды столько же, сколько после прокаливании при температуре 200°C. Двухвалентное железо при нагревании зерен окисляется несколько медленнее, чем при нагревании порошков, однако в тех и других полное окисление происходит при температуре 600°C. Различие в скорости дегидратации и окисления железа порошков и зерен, как и отмеченные выше изменения порошковых рентгенограмм растертых в спирте глауконитов, определенно свидетельствует о нарушении связей в решетке при измельче-

Изменение содержания H_2O^+ , FeO, F в минералах группы глауконита при нагревании

Агрегатное состояние	№ образца	H_2O^+			FeO			F			
		200°C	400°C	600°C	200°C	400°C	600°C	200°C	400°C	600°C	800°C
Порошки	1	5,40	2,10	1,80	3,26	0,23	0,057	0,77	0,76	0,75	0,47
	2	6,30	4,80	2,50	5,06	0,057	0,057	1,75	1,75	1,75	1,72
	3	6,60	2,10	1,70	2,95	0,057	0,057	0,25	0,25	0,25	0,16
Зерна	1	5,50	5,50	0,80	3,68	0,88	0,057	0,70	0,65	0,65	—
	2	6,30	5,60	2,60	5,10	0,69	0,057	1,74	1,74	1,70	—
	3	5,50	5,00	1,90	2,99	0,057	0,038	0,26	0,27	0,27	—

Примечание. Образцы: 1 — Я-47-2, железистый; 2 — Сосновский затон, магнезиальный; 3 — Бол. Патом, алюминиевый. Аналитик А. В. Сухаренко, ИГиГ СО АН СССР.

нии глауконита, что облегчает дальнейшее разрушение его структур (дегидратацию, окисление двухвалентного железа).

Изменения глауконитов при нагревании отчетливо проявляются по ИК-спектрам поглощения (рис. 2.1): железистый минерал (собственно глауконит) в области $400-500\text{ см}^{-1}$ после прогрева при 600°C приобретает форму пика, характерную для триоктаэдрической слюды; алюминиевый, в исходном состоянии форма полос ИК-спектра поглощения которого в той же области наиболее близка диоктаэдрической слюде мусковитового типа, приобретает раздвоенную в этой области форму полосы: сходный со спектром триоктаэдрической слюды пик около 480 см^{-1} выражен сильно, второй — около $560-570\text{ см}^{-1}$ — редуцирован. Магнезиальный булайинит, ИК-спектр природного образца которого наиболее близок слюде триоктаэдрического типа, в интервале частот $400-500\text{ см}^{-1}$ остается практически неизменным при температуре 800°C .

Таким образом, ИК-спектры, как и рентгеновский анализ, свидетельствуют об увеличении «триоктаэдричности» минералов группы глауконита при прокаливании их при температуре до 800°C .

Гидроксильные полосы в области $3530-3615\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп, исчезают при температуре прокаливании 600°C . Остается полоса на $3420-3415\text{ см}^{-1}$, которая, как и полоса на 1630 см^{-1} , приписывается молекулам воды (Юхневич и др., 1965). Обращает на себя внимание также следующее: в минералах группы глауконита, прогретых при температуре 600°C , сохраняется вода, прочно связанная со структурой (см. табл. 2.1), определяемая обычно в химическом анализе как H_2O^+ . Природа этой воды не выяснена, но можно предполагать, что она придает определенную устойчивость структуре при температуре $600-800^\circ\text{C}$.

Г. В. Юхневич с соавторами указывали, что полосы воды 3400 и 1630 см^{-1} исчезают в вакууме при 200°C , а полосы гидроксильных $3530-3615\text{ см}^{-1}$ — при 420°C . Прокаливание до 600°C не лишает глауконит способности к регидратации, тогда как при 800°C он теряет способность восстанавливать свою первоначальную структуру. В нашем эксперименте прокаливании при обычном давлении на воздухе получены иные данные о соотношении температур потери гидроксильных групп, проявляющихся на частотах $3530-3615\text{ см}^{-1}$, и молекул воды, отвечающих, по данным Г. В. Юхневича и соавторов, частотам 3400 и 1630 см^{-1} : если первые (гидроксильные) исчезают полностью при температуре 600°C , как и в эксперименте Г. В. Юхневича с соавторами, то вторые сохраняются вплоть до температуры 800°C . Повторный эксперимент (прокаливание при 750°C глауконитов, прогретых ранее в течение 2 ч при 800°C на воздухе) дал аналогичные результаты. При этом ИК-спектры снимались сразу же после обработки, т. е. буквально через 20—30 с.

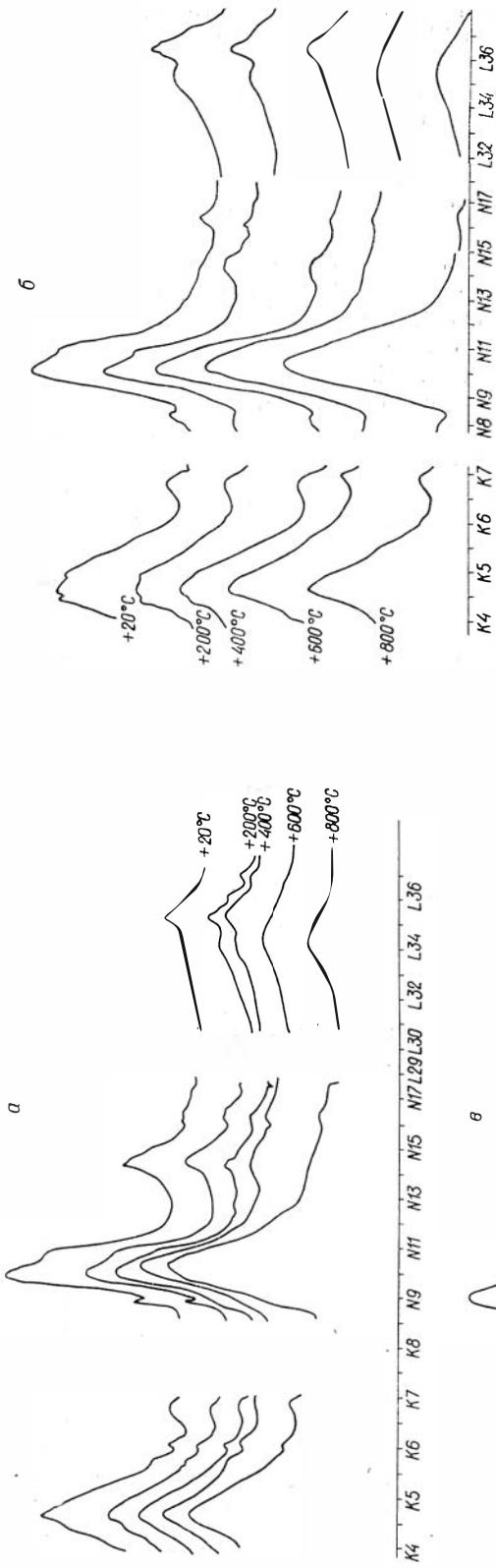


Рис. 2.1. Изменение ИК-спектров минералов группы глауконита при нагревании на воздухе:

а — булайнит, б — глауконит, в — сколит.

По данным К. Смуликовского (Smulikowski, 1954), глауконит, прогретый при температуре ниже 200°C, способен к регидратации, но после прогрева при 200°C и выше он утрачивает такую способность. Не исключено, что причиной этого является некоторое увеличение заряда слоев в связи с частичным окислением двухвалентного железа при 200°C. Тот же автор указывает, что небольшое количество воды в глауконите сохраняется вплоть до температуры 950°C, что подтверждает более ранние данные Р. И. Грима и Р. А. Рауленда (Grim, Rowland, 1942).

Таким образом, либо глаукониты, вопреки утверждению предыдущих исследователей, не теряют способности к мгновенной регидратации не только после прогрева их при температуре 200—600°C, но и при 800°C; либо глаукониты, прогретые при 600°C, не теряют всю воду, как утверждают Г. В. Юхевич с соавторами, а сохраняют ее до 800—950°C, из чего следует, что на частотах около 3400 и 1630 см⁻¹ проявляется не адсорбированная вода (или не только адсорбированная вода) глауконитов, а прочно связанная со структурой (возможно, водородом?). Этот вопрос заслуживает дальнейшего изучения.

По рентгеновским данным, как известно, четко устанавливается сжатие разбухающих решеток (в том числе смешанослойных образований глауконит-монтмориллонитового типа) по оси *c* при нагревании, за счет чего сокращается межплоскостное расстояние 001. Дегидратация минералов группы глауконита (с высоким содержанием калия, т. е. почти без примеси разбухающей фазы), как установлено нами, при термической обработке ведет к увеличению межплоскостного расстояния 060 и, следовательно, параметра *b*. Аналогичное увеличение параметра *b* отмечается при нагревании мусковита в связи с увеличением вращения тетраэдров в дегидроксилированной слюде (Vedder, Wilkins, 1969). Основные отражения, характерные для слюдяной структуры глауконита, сохраняются еще при температуре отжига 800°C (табл. 2.2), хотя первичные соотношения интенсивностей рефлексов нарушаются: в железистом (глауконите) сохраняется незначительное число отражений, отличающихся высокой интенсивностью (10 Å; 4,51 Å; 3,37 Å; 2,59 Å); в алюминиевом минерале количество сохранившихся отражений больше, но интенсивность их, как правило, низкая; дебаеграмма магнезиального минерала (булайинита) сохраняется до 800°C практически неизменной. Очевидно, устойчивость структуре придает фтор, замещающий гидроксильный анион: чем больше степень замещения и выше содержание фтора, тем полнее сохраняется он при повышении температуры и способствует устойчивости самой структуры.

Таблица 2.2

Дебаеграммы глауконитов, отожженных при температуре 800°C (на воздухе в течение 1 ч)

Бол. Патом		Я-47-2		Сосновский затон		Бол. Патом		Я-47-2		Сосновский затон	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
7	10,27	10	10,16	5	9,97	—	—	—	—	1	1,99
Сл.	5,03	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,93
10	4,49	9	4,51	4	4,51	—	—	—	—	1	1,84
1	3,65	—	—	1	3,64	—	—	—	—	2	1,79
5	3,36	9	3,37	6	3,36	—	—	—	—	1	1,72
Сл.	3,10	—	—	2	3,15	Сл.	1,64	—	—	3	1,67
6	2,58	9	2,59	10	2,60	3	1,519	4	1,519	7	1,525
3	2,42	3	2,41	7	2,41	—	—	—	—	2	1,510
2	2,26	Сл.	2,25	1	2,26	2	1,30	2	1,31	3	1,318
—	—	—	—	1	2,16	2	1,26	—	—	1	1,22
—	—	—	—	3	2,10	—	—	—	—	—	—

После отжига минералов группы глауконита при температуре около 1100°C образуются новые минеральные фазы — магнетит, шпинель, кварц, магнезиоферрит (Михеев, Стулов, 1955; Лазаренко, 1956₁; Корнева, Николаева, 1971).

Критическое давление статической нагрузки, при котором меняются параметры решетки глауконита, составляет около 10 000 атм (Анохина, 1969). В платформенных областях это соответствует глубине захоронения 30—40 км, которая может рассматриваться как зона метаморфизма. Можно считать, что в зоне глубинного катагенеза и метагенеза давление не способствует разрушению или изменению структуры минералов группы глауконита. Под давлением 10 000 атм глауконит переходит в новое вещество, теряется радиогенный аргон, меняется термограмма, уменьшается параметр b от 9,12 до 8,90 кх. Для стресс-деформации критическое давление составляет 5000 атм (Анохина, 1969).

Термическая обработка глауконита при температуре 450—650°C повышает скорость растворения его в кислоте, значительно снижает энергию активации (Delvaux *et al.*, 1966). Термическая обработка глауконита в пределах 100—700°C уменьшает его адсорбционную способность (Комлев, 1954). Однако тот же автор отмечает, что получасовая термическая обработка глауконита при температуре 400°C повышает его адсорбционную способность. При температуре 350°C и выше водород в структуре становится неустойчивым, легче замещается катионами (Garrels, Howard, 1959).

Не исключено, что как и в высокотемпературных слюдах — мусковитах, биотитах, флогопитах (Vedder, Wilkins, 1969) — часть воды в минералах группы глауконита сохраняется вплоть до температуры полного разрушения их структуры (очевидно, выше 1000°C) и образования новых минеральных фаз.

Обменные реакции

Глауконит обладает довольно высокими ионообменными свойствами и длительное время использовался в качестве водоумягчителя. Водоумягчающее действие глауконита основывается на способности его поглощать из воды ионы кальция и магния, выделяя взамен содержащиеся в нем ионы натрия. Этот процесс обратим: поглощенные ионы кальция и магния легко отдаются в раствор хлористого натрия, а их место занимает обменный натрий.

Ионообменные реакции понимаются разными исследователями по-разному. В ранних работах (30—40-е годы), когда природа обменных реакций была недостаточно ясна (одни исследователи считали их адсорбционными, другие — химическими) под ионным обменом подразумевалась способность минерала поглощать ионы из раствора определенной концентрации. В последние годы предложено различать реакции адсорбции, с одной стороны, и реакции ионного обмена — с другой (Челищев, 1973). Сорбционные процессы проявляются в результате слабого взаимодействия сорбированных компонентов с твердой фазой. Адсорбция делится на физическую и молекулярную. Физическая адсорбция заключается в концентрации ионов определенного знака на заряженной поверхности твердого тела; молекулярная — в проникновении растворов электролитов и молекулярных жидкостей в свободные полости кристаллической структуры (цеолиты, глинистые минералы) при одновременной и эквивалентной сорбции катионов и анионов из растворов электролитов. Наиболее легко адсорбируются H^+ и OH^- , за ними следуют Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . В ряду H , Ba , Sr , Ca , Mg , Rb , K , Na , Li каждый предыдущий катион вытесняет последующий. Ионный обмен обусловлен вхождением обменных ионов в кристаллическую структуру минерала на место ионов, переходящих в раствор.

Величиной обменных свойств минерала является обменная емкость, выраженная в миллиэквивалентах на 1 г минерала. Максимальная обменная емкость соответствует полному изоморфному замещению одного иона на другой в определенной структурной позиции минерала. Для цеолитов и слоистых силикатов, каковыми являются минералы группы глауконита, обычно имеют место одновременно адсорбционные (главным образом молекулярная адсорбция) и обменные процессы, резкую границу между которыми провести не удается.

Ионообменные реакции (Челищев, 1973) характеризуются низкой энергией активации, благодаря чему они обладают чрезвычайно высокой скоростью и имеют решающее значение в низкотемпературных геохимических процессах, особенно в литогенезе. Характер распределения обменивающихся ионов между минералом и раствором определяется законом действующих масс, строением кристаллической решетки минерала и свойствами раствора, а также внешними факторами, особенно температурой, с повышением которой скорость обменных реакций увеличивается. Необходимым условием протекания ионообменных реакций является наличие дефектов, не нарушающих структуру исходного минерала, так как, если активированный ион перемещается по вакансиям, он встречает минимальное сопротивление. Скорость реакций стимулируется каталитическим действием воды, генерирующей высокоподвижный протон, обладающий коэффициентом диффузии на много порядков выше, чем любой другой ион, в связи с чем он является промежуточным звеном в реакциях обмена двух катионов (Матерова, 1945; Fripiat, 1972; Челищев, 1973; и др.).

У слюды и глин, как считается в настоящее время, легче обмениваются межслоевые катионы и гидроксилы. Обмен октаэдрических и тетраэдрических катионов остается практически неисследованным. Процессы обмена одно- и двухвалентных катионов на глауконите изучались многими исследователями (Матерова, 1945; Никольский и др., 1949; Комлев, 1954), которые пришли к выводу, что обменная емкость глауконита зависит от pH раствора: в щелочной среде (pH = 8 и выше) она резко увеличивается, в кислой — понижается. При pH = 5 и ниже глауконит растворяется; при одном и том же значении pH и концентрации раствора барий поглощается глауконитом в значительно большем количестве, чем натрий (Матерова, 1945; Никольский и др., 1949). Способность глауконита поглощать калий и кальций находится в прямой зависимости от концентрации этих элементов в растворе, что, по мнению А. И. Комлева, можно объяснить разной энергией активации различных адсорбционных центров на глауконите, неравноценностью адсорбционных центров. Е. А. Матерова (1945) считает, что повышение константы обмена катионов, прямо пропорциональное величине pH, также объясняется неравноценностью «активных мест» на поверхности частиц глауконита.

Следует заметить, что львовский и саратовский «глаукониты», обменные свойства которых изучали А. И. Комлев и Е. А. Матерова, не являются однородными по своей минералогической природе. В микроконкрециях «глауконита» установлены два минерала: собственно глауконит и монтмориллонит (Аптипов-Каратаев, Седецкий, 1943). Эти минералы имеют разную структуру, химический состав и отличаются друг от друга способностью к обмену. Не исключено, что неравноценность адсорбционных центров — это не что иное, как неоднородность минерального состава микроконкреций. Повышение емкости обмена пропорционально увеличению pH является общим для всех глинистых минералов (Овчаренко, 1961; и др.). Причиной этого считается изменение характера и места кислородных связей водорода в структуре минерала под влиянием высокоподвижного протона.

Подводя итог краткому рассмотрению результатов исследования, следует сказать, что обменные свойства глауконита изучены недостаточно. В частности, совсем не исследован обмен катионов, входящих в струк-

туру минерала: межслоевого калия, октаэдрических и тетраэдрических катионов. О возможностях такого обмена свидетельствуют многочисленные наблюдения исследователей за изменением глауконита в природных условиях. Особенно подвижны катионы октаэдрической координации. А. Х. Муксинову (устное сообщение) легко удалось ввести в глауконит никель ($NiO = 1,31\%$). Основной причиной более высокой подвижности октаэдрических катионов по сравнению с межслоевым и тетраэдрическим является, как мне представляется, водородная природа глауконита. Избыточный водород, компенсирующий дефицит положительного заряда в октаэдрах, в силу своей высокой подвижности создает неустойчивость октаэдрических катионов и способствует их выходу из структуры. В силу той же высокой подвижности водород, очевидно, легче других октаэдрических катионов может замещаться другими элементами.

Недостаточно исследованы и адсорбционные процессы на глауконите. Изучение обмена катионов, входящих в структуру глауконита, а также адсорбции, прольет свет на многие вопросы кристаллохимии, условий образования и изменения минералов рассматриваемой группы.

§ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Несмотря на широкое распространение глауконита в осадочных отложениях, в многочисленных исследованиях этого минерала мало уделяется внимания выявлению закономерностей его изменения. В большинстве случаев мы имеем примеры с различными стадиями неполного растворения минерала, замещения в нем одних катионов другими, либо образования псевдоморфоз различных минералов (карбонатов, фосфатов, каолинита, сульфидов, окислов и гидроокислов железа, сульфатов и т. д.) по глаукониту. Реакции идут на границе твердой и жидкой фаз в разные стадии образования осадочных пород (диагенеза, катагенеза, гипергенеза и выветривания) и определяются не только физико-химическими условиями среды (диагенез), но и интенсивностью (скоростью, длительностью) дренажа (катагенез, гипергенез), условиями и продолжительностью перемыва (на месте либо с перемещением).

Диагностика полных и неполных псевдоморфоз различных минералов по глаукониту, как правило, не вызывает затруднений. Если происходит частичное замещение, которое не захватывает глобулю¹ целиком, реликтовая часть зерна обычно бывает измененной.

Изменения минерала фиксируются разными способами. Визуально можно наблюдать вариации окраски глауконитов на контакте с другими минералами, либо, если контактов нет, об изменении можно судить по неравномерной пятнистой окраске микроконкреции.

Большая роль в диагностике изменений минерала принадлежит также физическим методам.

Химическое изменение глауконита заключается в выносе минералообразующих элементов из его структуры без замещения либо с замещением их другими элементами.

В геохимии химические элементы, ионы или соединения, миграция или концентрация которых определяет характерные черты данного процесса, называются типоморфными (Перельман, 1968). Типоморфными могут быть главные элементы, обладающие высокими кларками, или редкие элементы, накапливающиеся в данной геохимической обстановке. Следует подчеркнуть, что основные элементы, слагающие минералы группы глауконита, относятся к наиболее распространенным на Земле: кис-

¹ Термины «глобуля», «зерно» и «микроконкреция» употребляются в тексте как синонимы.

лород, водород, кремний, алюминий, железо, магний, натрий и калий. Все эти элементы могут рассматриваться в качестве типоморфных, и каждый из них определяет специфический геохимический процесс. В зависимости от элемента, который в минерале исчезает либо накапливается, различаются процессы окисления и восстановления железа, ожелезнения, обогащения алюминием, гидратации, дегидратации, гидроксидизации, дегидроксидизации, повышения магнезиальности и т. п. На разных стадиях образования осадков и пород, т. е. седиментации, диагенеза, катагенеза и выветривания, эти процессы проявляются в разной степени, причем можно отметить преимущественное развитие того или иного процесса для каждой из стадий. Однако нередко сходные процессы могли протекать на разных стадиях образования породы, и можно говорить лишь о конечном результате многостадийного процесса.

В гидрослюдисто-каолининовой зоне коры выветривания глауконит относится к наименее стойким минералам (Казанский, 1969). Изменение начинается выносом калия и трехвалентного железа, а затем происходит полное растворение минерала (Ренгартен, 1950; Wurmman, 1960). Не рассматривая в деталях процесс разрушения глауконита в почвах, американские почвоведы (Leaf e. a., 1958) отмечают высокую подвижность калия и трехвалентного железа, благодаря чему из почв, развивающихся по глауконитовым отложениям, растения легко получают необходимое количество калия. Судя по изменению химического состава глауконита, и в коре выветривания, и в почвах он подвергался воздействию кислых растворов, вероятно гуминовых и других органических кислот.

Окисление и восстановление железа

Образование глауконита, как показал Н. М. Страхов (1972), приурочено к активной зоне редуционных процессов морских осадков, восстановительная среда и обмен веществ с придонной водой в которой создается реакционно способным органическим веществом. При непрерывном развитии восстановительных процессов степень восстановленности осадков закономерно нарастает сверху вниз, в глубину осадка, по мере перекрытия его новыми порциями осадочного материала. Глауконит возникает на ранней стадии существования активной зоны в слабо восстановительных условиях. При непрерывном развитии осадочного процесса в нижней части активной зоны, где восстановленность осадка возрастает, этот минерал, попадая в неравновесную среду, должен подвергаться изменению — восстановлению железа. Если же нормальный ход осадочного процесса нарушается перерывами в осадконакоплении или перемычками осадков, картина редуционного процесса резко искажается: в осадке окисляется железо, убывает количество сульфидов и $C_{орг}$ и резко возрастает количество трехвалентного железа (Страхов, 1972). В окислительной среде глауконит, будучи неравновесным образованием, подвергается окислению, а при длительном перемыве — и ожелезнению, когда возникают псевдоморфозы гидроокислов железа по глаукониту. Окисление железа может развиваться на стадии катагенеза, о чем подробнее будет сказано ниже, а также на стадии гипергенеза и выветривания в процессах гидратации и гидролиза, сопровождающихся выносом калия из структуры минерала.

Для выявления специфики состава окисленных глауконитов была составлена выборка из 35 анализов, содержание двухвалентного железа в которых не превышает 0,08 ф. е. (может совсем отсутствовать), а трехвалентное железо не превышает суммарного, вычисленного для средне-статистического состава минералов группы глауконита.

Основная масса анализов (кроме трех) принадлежит глауконитам третичного и мелового возраста, что, очевидно, свидетельствует о более широком проявлении процессов окисления в этот период.

Таблица 2.3

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ при окислении

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	Σ _{VI}	H ₂ O, %
Ti	-0,35														
Al	<u>-0,70</u>	0,32													
Fe ³⁺	0,36	-0,39	<u>-0,82</u>												
Fe ²⁺	-0,18	0,36	0,08	-0,16											
Mg	<u>-0,48</u>	0,35	0,24	-0,37	0,22										
Ca	0,02	-0,07	-0,24	0,07	0,22	0,05									
Na	0,26	-0,11	-0,23	0,10	-0,39	-0,28	-0,10								
K	<u>-0,49</u>	0,09	0,18	-0,10	0,16	0,22	0,14	-0,22							
OH	0,17	-0,18	-0,16	0,06	-0,26	-0,22	0,17	<u>0,63</u>	-0,14						
H ₂ O	-0,24	0,13	0,32	-0,19	0,11	-0,01	0,10	-0,28	-0,16	-0,16					
Al _{IV}	<u>-0,94</u>	0,36	<u>0,68</u>	-0,36	0,08	<u>0,53</u>	-0,13	-0,26	<u>0,45</u>	-0,21	0,12				
Al _{VI}	-0,32	0,23	<u>0,87</u>	<u>-0,86</u>	0,06	0,02	-0,20	-0,15	-0,03	-0,11	0,34	0,29			
Σ _{VI}	<u>-0,61</u>	0,20	<u>0,49</u>	-0,28	0,30	<u>0,66</u>	-0,23	<u>-0,61</u>	-0,00	<u>-0,48</u>	0,32	<u>0,62</u>	0,29		
H ₂ O, %	-0,24	0,12	0,32	-0,18	0,10	-0,02	0,12	-0,29	-0,16	-0,17	<u>0,99</u>	0,13	0,34	0,32	
\bar{X}	3,73	0,00	0,71	1,09	0,04	0,34	0,07	0,10	0,55	2,77	1,06	0,26	0,45	1,93	4,34
s	0,13	0,01	0,27	0,20	0,02	0,13	0,05	0,13	0,12	0,54	0,53	0,12	0,20	0,10	2,27

n=35

|r₀₅|=0,33|r₀₁|=0,43

Средние содержания и стандартные отклонения катионов в окисленных и восстановленных МГГ

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH ⁻	nH ₂ O	Основной процесс (и сопутствующие реакции)	Число анализов
\bar{X} s	3,73 0,14	0,01 0,02	0,71 0,27	1,09 0,20	0,04 0,02	0,34 0,13	0,08 0,05	0,07 0,13	0,56 0,12	2,77 0,54	1,07 0,53	Окисление (гидратация, растворение, обмен катионов)	35
\bar{X} s	3,68 0,13	0,01 0,01	0,77 0,34	0,95 0,25	0,24 0,05	0,38 0,09	0,05 0,08	0,05 0,06	0,69 0,12	2,64 0,41		Восстановление (обмен катионов)	80
Среднестатистический состав минералов													
\bar{Y} s	3,64 0,19	0,01 0,02	0,80 0,34	0,98 0,30	0,16 0,08	0,43 0,15	0,05 0,06	0,05 0,08	0,64 0,13	2,65 0,11	0,65 0,28		556

Корреляционный анализ (табл. 2.3) показывает, что в окисленных глауконитах сохраняются соотношения основных элементов. Принципиальным отличием их является четкая отрицательная корреляция кремния со всеми октаэдрическими катионами и калием. Окисленные глаукониты (табл. 2.4) имеют повышенные содержания кремния и воды и пониженные — двухвалентного железа, магния и калия. Таким образом, как в экспериментах по окислению биотита, так и в природных окисленных глауконитах устанавливается, что окисление железа в слюде сопровождается выносом калия, который в глауконитах замещается кальцием и натрием (не исключено, что обменными). Совершенно очевидно, что мы не видим процесса окисления глауконита в «чистом» виде, ему сопутствует умеренный вынос октаэдрических катионов и гидратация, допускающая растворение минерала, что более четко проявляется при ожелезнении. Отсюда можно сделать вывод, что окисление глауконита происходило в среде с достаточным количеством воды: при перемыыве осадков, на стадии позднего диагенеза и гипергенеза в нейтральной (поскольку выноса кремния не наблюдается) либо слабо кислой, судя по уменьшению октаэдрических катионов, среде при высоком окислительном потенциале. С глауконитом в глобулях тесно ассоциируются монтмориллонит и гидроокислы железа, являющиеся минералами, равновесными с морской водой, что, возможно, подтверждает большую роль окисления третичных и меловых глауконитов при перемыыве осадков в морском бассейне.

Для изучения восстановленных минералов сформирована выборка анализов минералов, в которых содержание двухвалентного железа выше 0,16 ф. е., что характерно для среднестатистического состава глауконита, а количество магния меньше, чем в три раза (такое соотношение характерно для среднего состава глауконитов), превосходит число катионов двухвалентного железа.

В принципе восстановление железа должно компенсироваться вхождением дополнительных положительных ионов в структуру минерала: калия, кремния, замещающего тетраэдрический алюминий, либо трехвалентных катионов, замещающих двухвалентные в октаэдрах, а также гидроксильного аниона в позиции кислорода. Сравнение среднего состава восстановленных глауконитов (табл. 2.5, см. табл. 2.4) со среднестатистическим составом этих минералов показывает, что восстановление ведет к повышению относительной роли двухвалентных катионов в октаэдрах

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в глауконитах, подвергшихся восстановлению

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	ОН
Ti	-0,366									
Al	-0,604	0,312								
Fe ³⁺	0,175	-0,259	-0,846							
Fe ²⁺	0,181	-0,033	-0,126	-0,085						
Mg	0,031	0,246	-0,160	0,002	0,081					
Ca	-0,267	-0,026	-0,143	0,191	-0,112	-0,151				
Na	0,063	-0,093	0,007	-0,075	-0,053	-0,164	0,088			
K	0,106	-0,146	-0,329	0,244	0,108	-0,095	0,055	-0,195		
ОН	0,039	-0,188	-0,142	0,182	-0,150	-0,157	0,119	0,144	0,115	
\bar{X}	3,679	0,007	0,770	0,954	0,240	0,381	0,050	0,048	0,694	2,640
s	0,130	0,012	0,347	0,251	0,049	0,088	0,086	0,063	0,120	0,416

за счет увеличения железа двухвалентного и небольшого снижения роли трехвалентных катионов. Содержание калия в восстановленных глауконитах несколько увеличивается. Кремний сильными отрицательными связями коррелируется с трехвалентными катионами — железом и алюминием, и положительно — с калием и двухвалентными железом и магнием. Очевидно, в восстановительной среде изменение глауконита происходит по схемам $Fe^{2+}K \rightarrow R^{3+}$ и $SiFe^{2+} \rightarrow 2R^{3+}$. Гидратация для этого процесса изменения силиката нехарактерна, поэтому можно считать, что не происходит и растворения. Следовательно, реакция восстановления сопровождается только реакциями обмена катионов, входящих в структуру минерала.

Анализ распределения обменных катионов в осадке (Bischoff e. a., 1975) показывает увеличение их концентрации в высоковосстановительных условиях. При этом определенную роль играет удаление с частиц глинистых минералов покрывающих их окислов (чаще всего это соединения железа). Реакции обмена усиливаются за счет увеличения общего количества обменных катионов, в том числе и Fe^{2+} .

Наиболее вероятно, что восстановление глауконита проходило в основном на стадии диагенеза, в нижней части активной зоны, в которой при нарастании редокс-потенциала резко усиливается «обмен веществ» (Страхов, 1972).

Восстановленные глаукониты отмечаются в отложениях широкого возрастного диапазона — от докембрийских до современных. В подавляющем большинстве случаев им сопутствуют фосфаты кальция: рассеянные зерна, корочки на глобуле и желваки фосфоритов. Отмечаются также пирит и гипс, причем гипс, вероятнее всего, образовался на более поздней стадии — гипергенеза за счет окисления пирита. Вмещающие терригенные породы нередко содержат также примесь карбонатов кальция и магния (кальцит, доломит).

Ожелезнение глауконита

Ожелезнение — это процесс концентрации гидроокислов или окислов железа, в случае полного развития ведущий к образованию псевдоморфоз этих минералов по глаукониту. Наиболее широкое развитие процесса на-

Средние содержания и стандартные отклонения катионов в ожелезненных глауконитах

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH ⁻	nH ₂ O	Число анализов (и номер выборки)
\bar{X}	3,57	0,006	0,53	1,33	0,15	0,40	0,07	0,07	0,64	2,61	0,83	54(32)
s	0,30	0,008	0,19	0,07	0,07	0,13	0,09	0,09	0,16	0,40	0,49	
\bar{X}	3,43	0,008	0,60	1,61	0,12	0,29	0,05	0,03	0,61	3,07	0,96	29(36)
s	0,21	0,009	0,28	0,20	0,10	0,14	0,18	0,13	0,13	0,57	0,60	
Среднестатистический состав глауконитов												
\bar{X}	3,64	0,001	0,80	0,98	0,16	0,43	0,05	0,05	0,64	2,65	0,65	556
s	0,19	0,02	0,34	0,30	0,08	0,15	0,06	0,08	0,13	0,11	0,28	

блюдается в мезозойских, кайнозойских и современных морских отложениях. Именно с этими периодами геологической истории связано образование крупных скоплений гидрогетит-лептохлоритовых оолитовых железных руд (Страхов, 1947; Шатский, 1954; Казаринов, 1958; Боголепов, 1960; Казанский, 1963), которые рассматриваются как обязательные члены фосфатно-терригенно-глауконитовой железорудной формации. Подобно железистым хлоритам глауконит служит субстратом, по которому развиваются гидроокислы железа в процессе конседиментационного перемива морских отложений в регрессивные и рецессионные периоды существования бассейна, а также под действием течений и реже — волнений.

В меньшей степени (чем мезозойские и кайнозойские) ожелезнению подвергаются палеозойские минералы группы глауконита в красноцветных и пестроцветных терригенных и терригенно-карбонатных отложениях.

Для статистического анализа отобраны данные химического состава глауконитов из современных осадков шельфов Атлантического и Тихого океанов, из третичных отложений Восточно- и Западно-Европейской, Западно-Сибирской и Северо-Американской платформ, Крымской горной области, Италии, Японии, Новой Зеландии, из нижнеордовикских отложений Сибирской и северо-запада Восточно-Европейской платформ и Швеции. Ожелезненные глаукониты отличаются от среднестатистического состава резко повышенным содержанием трехвалентного железа (табл. 2.6) при относительно пониженном количестве кремния, алюминия, двухвалентного железа и магния. Уже на начальной стадии ожелезнения происходит, как и при реакциях окисления, гидратация минерала и растворение его, в связи с чем в химическом составе таких глауконитов увеличивается количество воды, а в дальнейшем и гидроксильных анионов. Изменяются соотношения катионов (табл. 2.7 и 2.8). Столь четко выраженная сильная отрицательная корреляция трехвалентных катионов (железа и алюминия) становится недостоверной, магний четко отрицательно коррелируется с алюминием, с железом связан недостоверно (положительно — с трехвалентным и отрицательно — с двухвалентным, тогда как для неизменных глауконитов характерны противоположные по знаку сильные корреляционные связи). Содержание калия снижается, а его соотношения с другими катионами почти не меняются, только с гидроксильными анионами он еще более четко, чем в неизменных глауконитах, коррелируется отрицательно. Очевидно, как и в вермикулитах (Barshad, Fawsi, 1968), происходит увеличение фиксации калия при окислительном процессе: на начальной стадии ожелезнения калий из глауконита выносятся слабо, в последнем случае заряд компенсируется протоном с образованием добавочных гидроксидов. Этот эффект объяс-

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в глауконитах, подвергшихся окислению (выборка 32, начальная стадия процесса)

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI
Ti	0,025													
Al	<u>-0,345</u>	-0,140												
Fe ³⁺	-0,108	0,215	-0,140											
Fe ²⁺	-0,139	0,019	-0,323	0,076										
Mg	0,049	0,328	<u>-0,421</u>	0,195	-0,024								n=54	
Ca	-0,086	-0,189	-0,083	0,083	0,182	-0,13							r ₀₈ =0,27	
Na	0,148	-0,110	-0,109	-0,231	0,019	-0,085	0,184						r ₀₁ =0,35	
K	-0,151	0,039	-0,142	0,009	0,128	0,194	-0,067	-0,387						
OH	-0,093	0,008	0,012	0,323	<u>0,432</u>	-0,091	0,110	-0,409	0,251					
nH ₂ O	-0,145	0,238	0,090	<u>0,530</u>	-0,015	0,025	-0,166	0,077	-0,205	0,050				
Al _{IV}	<u>-0,453</u>	0,113	<u>0,580</u>	<u>0,365</u>	0,036	0,190	<u>0,348</u>	-0,156	0,189	0,238	0,190			
Al _{IV}	-0,107	-0,284	<u>0,620</u>	-0,253	<u>-0,360</u>	<u>-0,582</u>	0,072	-0,003	-0,416	-0,016	-0,052	0,048		
ΣVI	-0,150	0,266	0,190	0,289	0,084	<u>0,497</u>	<u>-0,494</u>	-0,320	-0,198	0,101	0,304	0,302	-0,148	
\bar{X}	3,575	0,006	0,528	1,328	0,147	0,405	0,071	0,068	0,644	2,614	0,832	0,390	0,170	2,024
s	0,306	0,008	0,192	0,070	0,075	0,136	0,095	0,088	0,165	0,407	0,497	0,133	0,125	0,091

Таблица 2.8
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в глаукоконитах, подвергшихся ожелезнению (выборка 36, конечная стадия процесса)

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al ^{IV}	Al ^{VI}	ΣVI
Ti	<u>-0,673</u>													
Al	<u>-0,843</u>	<u>0,561</u>												
Fe ³⁺	<u>-0,439</u>	<u>0,553</u>	0,038											
Fe ²⁺	<u>0,466</u>	<u>-0,723</u>	<u>-0,439</u>	<u>-0,427</u>							<i>n</i> =20			
Mg	<u>0,117</u>	<u>0,029</u>	<u>-0,235</u>	<u>-0,243</u>	<u>-0,253</u>						$ r_{05j} =0,367$			
Ca	<u>-0,080</u>	<u>-0,399</u>	<u>0,211</u>	<u>-0,571</u>	<u>0,468</u>	<u>-0,025</u>					$ r_{01j} =0,470$			
Na	<u>0,081</u>	<u>-0,155</u>	<u>-0,058</u>	<u>-0,234</u>	<u>0,180</u>	<u>-0,015</u>	0,204							
K	<u>0,283</u>	<u>-0,547</u>	<u>-0,327</u>	<u>-0,289</u>	<u>0,386</u>	<u>0,074</u>	<u>-0,004</u>	0,215						
OH	<u>-0,493</u>	<u>0,672</u>	<u>0,391</u>	<u>0,629</u>	<u>-0,398</u>	<u>-0,409</u>	<u>-0,536</u>	<u>-0,199</u>	<u>-0,209</u>					
nH ₂ O	<u>-0,112</u>	<u>-0,026</u>	<u>0,197</u>	<u>-0,430</u>	<u>0,137</u>	<u>0,282</u>	<u>0,736</u>	<u>0,255</u>	<u>-0,361</u>	<u>-0,493</u>				
Al ^{IV}	<u>-1,000</u>	<u>0,673</u>	<u>0,842</u>	<u>0,439</u>	<u>-0,467</u>	<u>-0,115</u>	<u>0,080</u>	<u>-0,080</u>	<u>-0,281</u>	<u>0,492</u>	0,112			
Al ^{VI}	<u>-0,291</u>	<u>0,042</u>	<u>0,346</u>	<u>0,058</u>	<u>0,041</u>	<u>-0,219</u>	<u>0,235</u>	<u>-0,392</u>	<u>-0,189</u>	<u>0,037</u>	0,088	0,289		
ΣVI	<u>-0,604</u>	<u>0,719</u>	<u>0,352</u>	<u>0,540</u>	<u>-0,567</u>	<u>0,385</u>	<u>-0,388</u>	<u>-0,389</u>	<u>-0,505</u>	<u>0,404</u>	<u>-0,010</u>	<u>0,604</u>	0,133	
\bar{Y}	<u>3,439</u>	<u>0,008</u>	<u>0,606</u>	<u>1,608</u>	<u>0,121</u>	<u>0,289</u>	<u>0,052</u>	<u>0,035</u>	<u>0,610</u>	<u>3,076</u>	<u>0,956</u>	<u>0,561</u>	0,131	2,064
s	<u>0,212</u>	<u>0,009</u>	<u>0,280</u>	<u>0,207</u>	<u>0,104</u>	<u>0,149</u>	<u>0,081</u>	<u>0,038</u>	<u>0,126</u>	<u>0,573</u>	<u>0,001</u>	<u>0,212</u>	0,089	0,080

няется изменением ориентировки диполей октаэдрических гидроксидов от перпендикулярного в биотите до наклонного в окисленном вермикулите. При этом калий становится более устойчивым в структуре среди окружающих его кислородов и труднее замещается. Существует также точка зрения об увеличении фиксации калия в вермикулите в окислительной среде в связи с пониженной способностью магния замещать калий. Таким образом, образование вермикулита в окислительной среде затруднительно. Стадия глубокого развития процесса ожелезнения (см. табл. 2.8, выборка 36) характеризуется еще большим искажением первичных содержаний и соотношений катионов в глауконитах. Наиболее заметно снижены содержания октаэдрических катионов и кремния, количество калия уменьшается незначительно. Соотношения трехвалентных катионов остаются недостоверными положительными, магний достоверно отрицательно коррелируется с двухвалентным железом, гидроксильным анионом и трехвалентным железом, недостоверно — с алюминием, четкая положительная корреляция магния с суммой октаэдрических катионов сохраняется. Изменение содержаний и соотношений катионов в процессе ожелезнения свидетельствует о различной подвижности элементов, слагающих глауконит (в порядке убывания скорости выноса): магний, алюминий, кремний. Калий выносится слабо.

Конечная стадия ожелезнения глауконита фиксируется появлением полных псевдоморфоз гидроокислов железа; количество Fe_2O_3 в них достигает 50% и более. Содержание кремния, магния и калия резко снижается, с гидроокислами железа накапливаются фосфор, марганец, ванадий, нередко натрий и двухвалентное железо (Николаева, 1967). Последнее, очевидно, обязано развитию по таким псевдоморфозам диагенетических железистых хлоритов, парагенетически связанных с гидроокислами железа в зоне образования оолитовых железных руд (Литвиненко, 1953; Формозова, 1959; Яницкий, 1960; и др.).

Таким образом, ожелезнение — это сложный процесс изменения, который включает в себя окисление двухвалентного железа, замещение трехвалентным железом катионов октаэдрической и, вероятно, тетраэдрической координаций, гидратацию и растворение минерала.

Обогащение глауконита алюминием (оглеение)

Оглеением называются восстановительные процессы, протекающие без участия сероводорода и приводящие к образованию пород, илов, почв сизой, зеленой, голубоватой и пятнистой (охристо-сизой и т. д.) окрасок. Чаще всего оглеение сопровождается интенсивной миграцией железа (Перельман, 1968, с. 197). Кроме Fe мигрируют Ca, P, Cl, K, Si, Na, Mg, Mn. Среда колеблется от слабовосстановительной до слабоокислительной. Из основных минералообразующих элементов глауконитов концентрации подвергается только алюминий, который и принят автором в качестве типоморфного элемента для процесса оглеения. Процесс широко распространен в природе и особенно характерен для стадии регрессивного катагенеза и гипергенеза.

Понятие о регрессивном эпигенезе (катагенезе) введено Л. Б. Рухиным (1953). Регрессивный катагенез противопоставляется прогрессивному (по аналогии с учением о прогрессивном и регрессивном метаморфизме). Регрессивный катагенез, по мнению Л. Б. Рухина, протекает в породе, когда погружение ее на глубину прекращается и с больших глубин она приближается к земной поверхности, в связи с чем породы попадают в зону понижающихся температур и давлений. В зоне окисления и резко пониженного давления регрессивный эпигенез переходит в выветривание.

А. В. Копелиович (1965) развил учение об эпигенезе (катагенезе) в целом и его регрессивной стадии в частности. Основные отличия разных

Глауконит (1) и «неоглауконит» (2) Егорьевского месторождения

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Примечание
1	44,46	10,52	20,19	1,45	2,31	0,81	1,38	4,85	13,31		Пилипенко, 1935
2	46,01	12,25	16,15	He опр.	2,07	0,62	0,30	3,36	11,81		Казаков, 1938

стадий эпигенеза он видит в следующем: «этапы начального и глубинного эпигенеза характеризуются такими изменениями, при которых минеральные преобразования не сопровождаются существенным изменением вещественного (химического) состава пород... Таким образом, на этих этапах преобразуемые породы по характеру протекающих в них процессов приближаются к замкнутой системе, в которой течение процессов идет в сторону возникновения равновесных минеральных парагенетических ассоциаций в соответствии с температурой и давлением» (Копелиович, 1965, с. 223). Этап регрессивного катагенеза характеризуется интенсивным замещением всех компонентов породы (обломочных и цементирующего вещества) каолининовыми минералами и карбонатами, при котором наблюдается вынос щелочей Si, Fe и Mg и привнос CO₂, Ca и, судя по широкому развитию каолининовых минералов, Al. Изменение хода преобразования пород указывает на появление на регрессивной стадии катагенеза активной циркуляции подземных вод. Резкое изменение гидрогеологического режима обусловлено структурно-тектонической перестройкой территории. А. В. Копелиович подчеркивает, что «эти поздние регрессивные изменения нельзя рассматривать как явления исключительные, проявляющиеся лишь в отдельных районах. Для любой территории, расположенной в пределах континента и в прошлом представлявшей область морского осадконакопления, в геологической истории почти неизбежен этап ее относительного подъема, с которым причинно должны быть связаны как коренная перестройка гидрогеологического режима, так и возникновение активной циркуляции подземных вод. Таким образом, проявления регрессивного эпигенеза, выраженные то более, то менее интенсивно, должны наблюдаться везде или почти везде» (Копелиович, 1965, с. 224). На стадии регрессивного эпигенеза А. В. Копелиович различает два разных этапа минералообразования: развитие минералов группы каолинита и карбонатообразование. Эти минеральные новообразования, на что справедливо указывает А. В. Копелиович, ближе напоминают продукты коры выветривания, и поэтому стадию регрессивного эпигенеза он считал специфическим глубоким подземным «выветриванием» и цементацией.

Т а б л и ц а 2.10

Средний состав глауконитов, обогащенных алюминием на стадии гипергенеза и регрессивного катагенеза

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH ⁻	H ₂ O	Примечание
\bar{X}	3,60	0,02	1,10	0,80	0,13	0,42	0,05	0,03	0,60	2,53	0,71	Обогащенные алюминием (n=41)
s	0,09	0,01	0,15	0,19	0,07	0,11	0,05	0,04	0,18	0,28	0,49	
\bar{X}	3,64	0,01	0,80	0,98	0,16	0,43	0,05	0,05	0,64	2,65	0,65	Среднестатистический состав глауконита (n=556)
s	0,19	0,02	0,34	0,30	0,08	0,15	0,06	0,08	0,13	0,11	0,28	

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катодов в МГГ, обогащенных алюминием

	Si	Ti	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	Σ _{VI}	H ₂ O, %
Ti	-0,27														
Al	-0,59	0,57													
Fe ³⁺	-0,28	-0,39	-0,42												
Fe ²⁺	0,06	0,19	0,05	-0,54											
Mg	0,19	0,20	0,11	-0,75	0,39										
Ca	-0,20	0,08	-0,14	0,51	-0,51	-0,40									
Na	-0,37	0,51	0,48	0,17	-0,32	-0,40	0,38								
K	0,34	-0,56	-0,43	-0,21	0,40	0,30	-0,46	-0,8							
OH	-0,51	0,30	0,38	0,17	-0,09	-0,14	0,20	0,29	-0,48						
H ₂ O	-0,24	-0,25	-0,14	0,41	-0,34	-0,12	0,37	-0,21	-0,16	0,40					
Al _{IV}	-0,95	0,25	0,56	0,29	-0,10	-0,18	0,17	0,37	-0,35	0,52	0,20				
Al _{VI}	-0,03	0,49	0,77	-0,71	0,16	0,26	-0,29	0,29	-0,23	0,06	-0,31	-0,07			
Σ _{VI}	-0,34	0,38	0,54	-0,56	0,50	0,64	-0,39	-0,04	-0,09	0,25	0,03	0,26	0,48		
H ₂ O, %	-0,21	-0,26	-0,16	0,43	-0,37	-0,14	0,40	-0,21	-0,17	0,38	0,99	0,17	-0,32	0,00	
\bar{x}	3,59	0,01	1,10	0,79	0,13	0,42	0,05	0,02	0,59	2,53	0,71	0,40	0,69	2,06	2,92
s	0,09	0,01	0,15	0,18	0,07	0,11	0,05	0,04	0,18	0,28	0,49	0,09	0,13	0,06	2,07

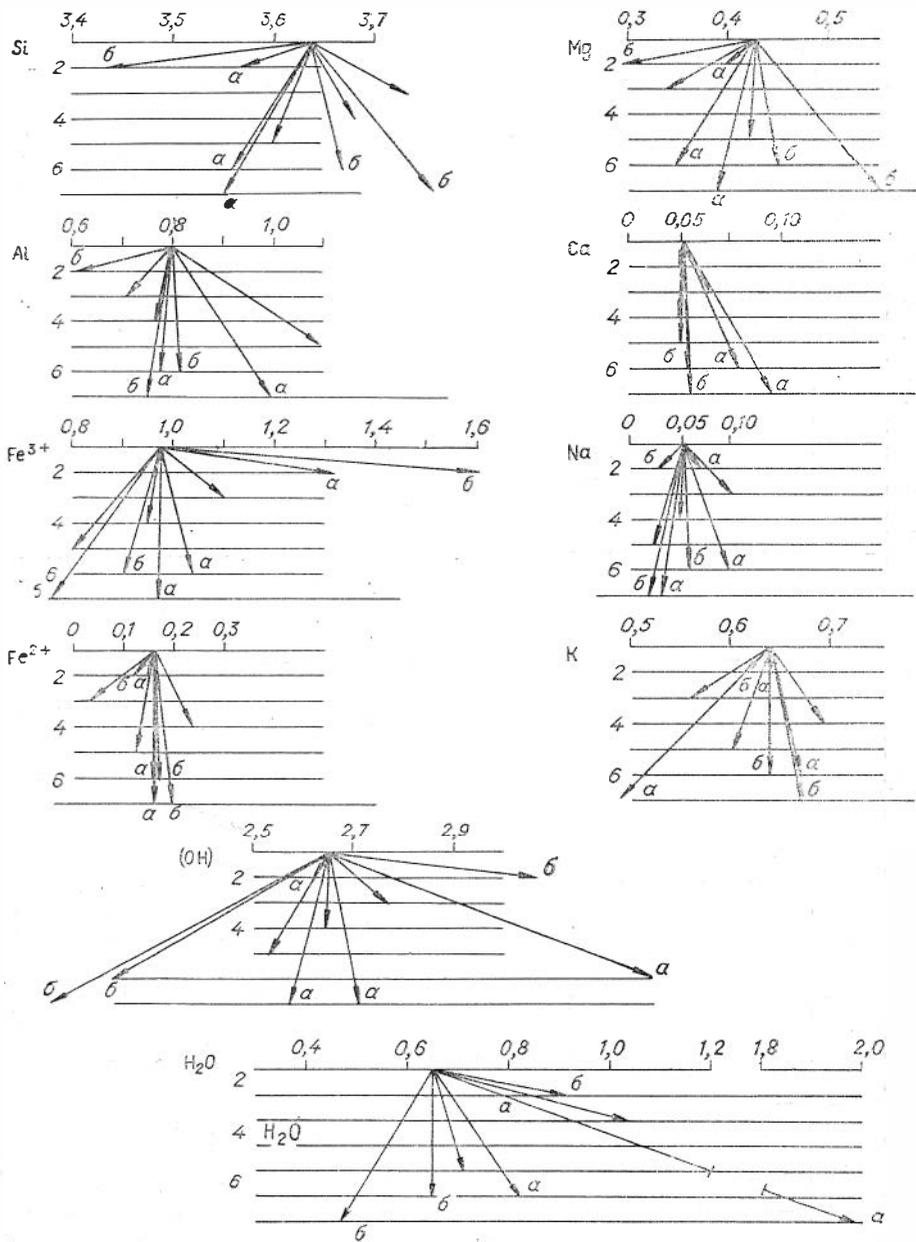


Рис. 2.2. Привнос и вынос элементов в процессах вторичного изменения минералов группы глаукогнита.

1 — среднестатистический состав МРГ ($n = 556$); 2 — ожелезнение (* — начальная, б — конечная стадии); 3 — окисление двухвалентного железа; 4 — восстановление трехвалентного железа; 5 — ожевление; 6 — гидроксидизация (а) и дегидроксидизация (б); 7 — гидратация (а) и дегидратация (б).

Регрессивная стадия катагенеза завершается гипергенезом или выветриванием, провести границу между которыми не всегда возможно. Если принять во внимание, что подавляющее большинство образцов глаукогнита отобрано из обнажений, т. е. с самой поверхности земли, то для большинства из них должны быть характерны гипергенные изменения. Что касается регрессивного катагенеза, то эту стадию изменения, очевидно, следует выделять лишь для отложений, в которых ей предшествовали значительное погружение и изменение пород на стадии глубин-

ного катагенеза. Таким образом, под «оглеением» автор понимает суммарные изменения минералов группы глауконита, ведущие к накоплению алюминия на стадии регрессивного катагенеза и гипергенеза.

Примером отложений, претерпевших интенсивное оглеение на стадии гипергенеза, А. И. Перельман (1968) считает сеноманские пески Русской платформы, имеющие белую окраску. Очевидно, с гипергенным оглеением следует связывать образование «жилок неоглауконита» на Егорьевском месторождении фосфоритов (Казаков, 1938); неоглауконит — продукт вентилизации глауконитовых глобул, сопровождающейся выносом из минерала калия и магния и замещением железа алюминием (табл. 2.9). Оглеение на стадии регрессивного катагенеза проявляется чрезвычайно широко в нижнепалеозойских и докембрийских отложениях Сибирской платформы, прошедших предварительное преобразование на стадии глубинного катагенеза и метагенеза (Постседиментационные преобразования..., 1967). И в этом случае глауконит часто пептизирован, в результате чего возникают послойные, а также гнездо- и жилкообразные скопления зеленой глауконитовой глины. Зерна глауконита, подвергшиеся оглеению, имеют осветленную, нередко пятнистую окраску; гидроокислы железа образуют пятнистые скопления по трещинам либо на поверхности зерен («железистые рубашки»). Однако нередко гидроокислы скапливаются на других минералах породы, вмещающей глауконит.

Для характеристики процесса оглеения отобраны фанерозойские глаукониты, отличающиеся повышенным (0,9 ф. е. и более) содержанием алюминия среди нормальных железистых разновидностей. Нижнеордовикские глаукониты Сибирской и северо-запада Восточно-Европейской платформ были изменены на стадии глубинного катагенеза, а затем подверглись оглеению на стадии регрессивного катагенеза; нижне-, верхнемеловые и палеогеновые глаукониты центральной части Восточно-Европейской платформы (Лазаренко, 1958; Горбунова, 1973) претерпели, очевидно, оглеение на стадии гипергенеза.

● Обогащенные алюминием глаукониты (табл. 2.10—2.11) характеризуются выносом кремния, железа и калия. Пониженное содержание двухвалентного железа в третичных и меловых глауконитах свидетельствует об окислительной среде, в которой проходило окисление железа, очевидно, при перемыве осадков, т. е. предшествовало оглеению. Судя по повышенному содержанию воды, обогащение алюминием может сопровождаться гидратацией, гидролизом и растворением минералов, и это характерно как для стадии гипергенеза, так и регрессивного катагенеза. Любопытно, что оглеенные глаукониты отличаются несколько повышенным содержанием титана, причем он коррелируется сильно и положительно с алюминием. Кремний, трехвалентное железо и калий связаны с алюминием сильной обратной связью (—0,60, —0,42 и —0,43 соответственно), свидетельствующей об интенсивном выносе этих элементов в процессе оглеения (рис. 2.2).

Обогащение МГГ магнем при вторичной доломитизации пород

В нижнекембрийских отложениях Сибирской платформы имеют место процессы вторичной доломитизации терригенно-карбонатных преимущественно известковых пород (Писарчик, 1963; Геология и калиеносность..., 1974; Жаркова, 1976). Нами наблюдались доломитизированные известняки на западном крыле Анабарского щита, где перекрываемые доломитами красноцветные известняки медвежинской свиты с запада на восток, по направлению к щиту, все в большей степени замещаются доломитом, постепенно теряя красную окраску. Изменения МГГ в процессе вторичной доломитизации пород проявляются в том, что МГГ имеют

Таблица 2.12
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ, обогащенных магнием карбонатных пород, подвергшихся вторичной доломитизации

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	F	H ₂ O	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Σ ^{VI}
Ti	-0,34															
Al	-0,50	-0,02														
Fe ³⁺	0,00	-0,03	-0,78													
Fe ²⁺	-0,26	-0,03	0,13	-0,20												
Mg	0,47	-0,09	-0,28	0,14	0,14											
Ca	-0,09	0,10	0,25	-0,05	-0,05	-0,41										
Na	-0,48	0,89	0,00	0,08	-0,10	-0,18	0,10									
K	0,07	-0,44	-0,40	0,63	-0,33	-0,15	0,13	-0,27								
Li	0,41	-0,35	0,01	-0,20	-0,41	0,43	-0,26	-0,44	0,18							
OH	-0,48	-0,34	0,50	-0,06	0,26	-0,63	0,04	-0,25	0,12	-0,28						
F	0,31	0,22	-0,24	-0,06	-0,23	0,51	-0,18	0,34	0,04	0,38	-0,67					
H ₂ O	0,22	-0,48	0,13	-0,04	-0,19	-0,29	0,13	-0,31	0,18	0,21	0,34	0,19				
Al ^{IV}	-0,63	0,52	0,37	-0,22	0,23	-0,05	-0,15	0,55	-0,20	-0,20	-0,01	0,13	-0,37			
Al ^{VI}	0,04	-0,28	0,25	-0,36	0,47	0,10	0,01	-0,31	-0,10	-0,02	0,11	-0,04	0,08	-0,10		
Σ ^{VI}	0,12	-0,69	0,16	-0,12	0,25	0,06	-0,02	-0,68	0,24	0,05	0,26	-0,37	0,12	-0,11	0,39	
\bar{x}	3,55	0,04	0,94	0,86	0,18	0,51	0,06	0,01	0,67	0,02	2,43	0,13	0,84	0,44	0,48	2,08
s	0,13	0,07	0,34	0,28	0,09	0,13	0,04	0,01	0,06	0,01	0,17	0,08	0,20	0,12	0,2	0,11
Генеральная выборка, n=556																
\bar{x}	3,64	0,01	0,80	0,98	0,16	0,43	0,05	0,05	0,64	-	2,65	-	0,65	-	-	-
s	0,19	0,02	0,34	0,30	0,08	0,15	0,06	0,08	0,13	-	0,11	-	0,28	-	-	-

повышенное содержание магния (0,65—0,75 ф. е.) при сравнительно низком двухвалентном железе (0,1—0,2 ф. е.). Средний состав (табл. 2.12) таких глауконитов отличается относительно повышенным содержанием магния и пониженным — трехвалентного железа. Вместе с тем изменяются соотношения катионов: усиливается положительная корреляция магния с кремнием, которая скорее всего может рассматриваться как наведенная усилением отрицательной связи магния с трехвалентными катионами, алюминием и особенно железом. Ослабляется положительная корреляция магния с двухвалентным железом до 0,14 в данном случае, тогда как в генеральной выборке $r_{\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}} = 0,22$, а в первичных магнезиальных разновидностях рассматриваемых минералов этот коэффициент возрастает до 0,88.

Гидроксизация и дегидроксизация глауконита

Если ряд рассмотренных выше процессов изменения минералов (окисление и восстановление железа, ожелезнение) освещается в литературе, хотя нередко и без анализа их полного химизма, то гидроксизация и дегидроксизация остаются практически совсем не изученными. Однако поскольку гидроксильный анион является одним из главных компонентов в составе минералов группы глауконита, то он может рассматриваться как типоморфный компонент и исследование закономерностей его концентрации в глауконитах представляется вполне целесообразным. Условность отнесения водорода к гидроксильному аниону очевидна, поскольку формы водородных связей изучены в глауконитах недостаточно.

Количество гидроксильных анионов на элементарную полуячейку глауконита колеблется в пределах 1,73—4,00 ф. е. при среднем содержании 2,65 ф. е. (по 556 анализам). Раздельные расчеты по выборкам анализов с относительно пониженным (против среднего) и повышенным числом гидроксильных анионов (табл. 2.13) дают представление о процессе

Т а б л и ц а 2.13

Средние содержания и стандартные отклонения катионов в гидроксизированных (1, 2) и дегидроксизированных (3, 4) глауконитах

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH ⁻	H ₂ O	Характеристика выборки анализов
1	\bar{X}	3,59	0,01	0,82	1,00	0,18	0,45	0,05	0,05	0,62	2,78	n=90. Начальная гидроксизация
	s	0,25	0,02	0,32	0,28	0,18	0,16	0,07	0,09	0,14	0,22	
2	\bar{X}	3,56	0,05	0,78	1,04	0,16	0,35	0,08	0,10	0,67	3,30	n=125. Конечная гидроксизация
	s	0,49	0,02	0,41	0,38	0,14	0,16	0,10	0,11	0,57	0,58	
3	\bar{X}	3,64	0,01	0,83	0,96	0,16	0,44	0,05	0,04	0,64	2,52	n=200. Начальная дегидроксизация
	s	0,18	0,01	0,34	0,28	0,08	0,13	0,05	0,06	0,14	0,15	
4	\bar{X}	3,67	0,01	0,82	0,91	0,17	0,45	0,06	0,06	0,64	2,21	n=150. Конечная дегидроксизация
	s	0,15	0,03	0,37	0,29	0,07	0,16	0,07	0,10	0,17	0,24	
5	\bar{X}	3,64	0,01	0,80	0,98	0,16	0,43	0,05	0,05	0,64	2,65	n=556. Среднестатистический состав
	s	0,19	0,02	0,34	0,30	0,08	0,15	0,06	0,08	0,13	0,11	

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ при колочной гидроксилизации

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	Al ^{IV}	Al ^{VI}	ΣVI	H ₂ O, %
Ti	<u>-0,86</u>														
Al	0,09	<u>-0,25</u>													
Fe ²⁺	0,06	<u>-0,26</u>	<u>-0,52</u>												
Fe ³⁺	0,21	<u>-0,16</u>	<u>-0,09</u>	<u>-0,22</u>											
Mg	0,28	<u>-0,29</u>	<u>-0,05</u>	<u>-0,08</u>	0,08										
Ca	<u>-0,62</u>	<u>0,65</u>	<u>-0,23</u>	<u>-0,15</u>	<u>-0,22</u>	<u>-0,20</u>									
Na	0,11	<u>-0,02</u>	0,08	<u>-0,20</u>	<u>-0,17</u>	<u>-0,10</u>	0,07								
K	<u>-0,83</u>	<u>0,89</u>	<u>-0,45</u>	<u>-0,11</u>	<u>-0,08</u>	<u>-0,24</u>	<u>0,60</u>	<u>-0,12</u>							
OH	<u>0,54</u>	<u>-0,59</u>	<u>0,27</u>	<u>0,14</u>	<u>-0,04</u>	<u>0,10</u>	<u>-0,35</u>	<u>-0,09</u>	<u>-0,60</u>						
H ₂ O	0,19	<u>-0,27</u>	<u>0,28</u>	<u>-0,03</u>	<u>-0,06</u>	<u>0,32</u>	<u>-0,20</u>	<u>-0,03</u>	<u>-0,36</u>	0,19					
Al ^{IV}	<u>-0,90</u>	<u>0,72</u>	0,08	<u>-0,06</u>	<u>-0,18</u>	<u>-0,30</u>	<u>0,50</u>	<u>0,03</u>	<u>0,63</u>	<u>-0,57</u>	<u>-0,09</u>	<u>0,78</u>			
Al ^{VI}	<u>-0,69</u>	<u>0,70</u>	<u>0,24</u>	<u>-0,57</u>	<u>-0,04</u>	<u>-0,33</u>	<u>0,48</u>	<u>0,19</u>	<u>0,57</u>	<u>-0,57</u>	<u>-0,10</u>	<u>0,78</u>			
ΣVI	<u>-0,81</u>	<u>0,82</u>	<u>-0,12</u>	<u>-0,27</u>	<u>-0,02</u>	<u>-0,31</u>	<u>0,52</u>	<u>0,11</u>	<u>0,75</u>	<u>-0,70</u>	<u>-0,18</u>	<u>0,88</u>	<u>0,90</u>		
H ₂ O, %	0,05	<u>-0,04</u>	0,24	<u>-0,12</u>	<u>-0,10</u>	<u>0,23</u>	<u>-0,08</u>	<u>-0,07</u>	<u>-0,20</u>	<u>0,14</u>	<u>0,92</u>	<u>-0,02</u>	<u>0,00</u>	<u>-0,07</u>	
\bar{x}	3,56	0,05	0,78	1,04	0,16	0,35	0,08	0,10	0,67	3,30	0,82	0,42	0,58	2,23	3,29
s	0,49	0,23	0,41	0,38	0,16	0,16	0,10	0,11	0,57	0,58	0,38	0,37	0,73	1,26	1,40

гидроксидизации и дегидроксидизации глаукоцитов. Гидроксидизация глаукоцитов (см. табл. 2.13, выборки 1, 2) сопровождается заметным уменьшением содержания кремния и магния, причем гидроксиды положительно (табл. 2.14) коррелируются с кремнием (+0,13 и +0,54 для начальной и конечной гидроксидизации соответственно) и отрицательно — с калием (−0,12 и −0,60) и алюминием (−0,17 и −0,57 для тех же стадий процесса). Сильная обратная связь характерна для гидроксидов с суммой октаэдрических катионов (−0,20 и −0,70), которая, в свою очередь, прямо пропорциональна алюминию и обратно пропорциональна всем другим октаэдрическим катионам, в том числе — двухвалентным (последнее резко отличает гидроксидизированные разности от глаукоцитов в целом). Очевидно, избыточные гидроксиды появляются в связи с потерей октаэдрических катионов — железа и магния по схеме $2R^{2+} \rightleftharpoons R^{3+} + H^{1+}$.

Таким образом, гидроксидизация — это сложный процесс, который сопровождается реакциями разного типа: с одной стороны, замещением кремния алюминием (и возможно, трехвалентным железом) с компенсацией недостающего положительного заряда калием либо водородом (гидроксидов?), с другой — происходит замещение октаэдрических катионов водородом (гидроксидным?). Суммарный результат этих реакций сводится к тому, что из глаукоцита выносятся кремний и магний (см. рис. 2.2) и незначительно накапливается калий и трехвалентное железо.

Реакции дегидроксидизации (см. табл. 2.13, выборки 3, 4) отличаются от реакций гидроксидизации противоположной тенденцией в изменении химического состава, а также соотношением катионов (табл. 2.15), на основании чего можно сказать, что дегидроксидизация является реакцией, обратной гидроксидизации. Для дегидроксидизированных глаукоцитов характерно увеличение содержаний кремния и двухвалентных катионов при относительно пониженных количествах алюминия и трехвалентного железа и постоянном калии; гидроксидные анионы положительно коррелируются с калием и алюминием и отрицательно — с кремнием.

Гидроксидизация и дегидроксидизация отмечены в минералах группы глаукоцита всех возрастов — от современного до нижнекембрийского включительно. Очевидно, развитие этих процессов определяется физико-химическими условиями образования глаукоцитов, а также, вероятно, и процессами вторичного изменения этих минералов. Дегидроксидизация, кроме того, отмечается в минералах докембрийского возраста. Природа этих реакций в докембрийских минералах подробнее будет рассмотрена ниже, в следующей главе, посвященной характеристике минералов группы глаукоцита в отложениях разного возраста.

Сопоставляя изменения состава МГГ при реакциях гидроксидизации и дегидроксидизации с другими изменениями, можно заметить, что гидроксидизация сопутствует реакциям окисления и ожелезнения, а дегидроксидизация, вероятнее всего, предшествует реакции оглеения. Комплекс изменений химического состава глаукоцитов при гидроксидизации и дегидроксидизации свидетельствует о том, что первая протекает в среде при относительно пониженных рН и повышенных Eh, тогда как дегидроксидизация, наоборот, — при повышении рН и понижении окислительно-восстановительного потенциала.

Гидратация и дегидратация МГГ

Содержание молекул воды колеблется в глаукоцитах от 0,25 до 2,00 на элементарную полуячейку. Ниже рассматривается изменение химического состава глаукоцитов при гидратации и дегидратации, для чего составлены четыре выборки химических анализов МГГ. Для каждой из них рассчитано среднее содержание (табл. 2.16) и соотношение катионов

Таблица 2.15
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ при конечной дегидрокемизации

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	Σ _{VI}	H ₂ O, %
Ti	-0,29														
Al	-0,57	0,19													
Fe ³⁺	-0,06	-0,12	-0,69												
Fe ²⁺	0,14	-0,01	-0,18	-0,18											
Mg	0,30	-0,09	-0,37	-0,14	0,25										
Ca	-0,22	0,01	-0,08	0,24	-0,06	-0,16									
Na	0,00	-0,00	-0,07	0,06	0,16	-0,24	0,17								
K	0,14	-0,13	-0,19	-0,05	0,20	0,33	-0,36	-0,44							
OH	-0,12	0,04	0,11	0,02	-0,15	0,03	-0,03	-0,50	0,26						
H ₂ O	-0,24	0,03	0,01	0,18	-0,11	-0,03	0,15	0,07	-0,13	-0,07					
Al _{IV}	-0,94	0,30	0,52	0,06	-0,15	-0,24	0,21	-0,03	-0,11	0,09	0,32				
Al _{VI}	-0,18	0,05	0,87	-0,82	-0,15	-0,26	-0,21	-0,09	-0,13	0,06	-0,09	0,16			
Σ _{VI}	-0,18	-0,24	0,15	-0,17	0,22	0,50	-0,35	-0,22	-0,07	-0,04	0,10	0,23	0,08		
H ₂ O, %	-0,24	0,02	0,03	0,15	-0,12	-0,03	0,12	0,07	-0,13	-0,07	0,99	0,30	-0,06	0,11	
\bar{Y}	3,67	0,01	0,82	0,91	0,17	0,45	0,06	0,06	0,64	2,21	0,65	0,34	0,50	2,03	2,63
s	0,15	0,03	0,37	0,29	0,07	0,16	0,07	0,10	0,17	0,24	0,52	0,15	0,31	0,09	1,98

$n=150$
 $r_{08} = 0,16$
 $r_{01} = 0,21$

Средние содержания и стандартные отклонения катионов в дегидратированных (1, 2) и гидратированных (3, 4) минералах группы глауконита

		Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	ОН ¹⁻	H ₂ O	Число анализов
1	\bar{X} s	3,76 0,16	0,01 0,01	0,75 0,33	0,76 0,35	0,20 0,06	0,55 0,15	0,06 0,08	0,02 0,03	0,67 0,21	2,09 0,20	0,47 0,04	21
2	\bar{X} s	3,65 0,13	0,01 0,04	0,81 0,35	0,93 0,34	0,20 0,14	0,44 0,14	0,05 0,07	0,05 0,07	0,68 0,13	2,71 0,37	0,55 0,08	90
3	\bar{X} s	3,61 0,22	0,01 0,02	0,82 0,35	0,01 0,31	0,16 0,08	0,43 0,16	0,05 0,06	0,06 0,09	0,62 0,15	2,76 0,55	0,92 0,36	300
4	\bar{X} s	3,55 0,14	0,02 0,01	1,00 0,37	0,97 0,30	0,16 0,06	0,39 0,10	0,09 0,09	0,03 0,02	0,49 0,12	2,57 0,34	1,98 0,69	18
5	\bar{X} s	3,64 0,19	0,01 0,02	0,80 0,34	0,98 0,30	0,16 0,08	0,43 0,15	0,05 0,06	0,05 0,08	0,64 0,13	2,65 0,11	0,65 0,28	556

(табл. 2.17—2.19). Для сравнения в табл. 2.16 приведен среднестатистический анализ минералов группы глауконита (под № 5).

Дегидратация, как видно из сравнения выборок 5, с одной стороны и 1 и 2 — с другой, не проявляется в «чистом виде», процессу сопутствуют другие изменения химического состава МГГ. Увеличивается содержание кремния и двухвалентных катионов и уменьшается — трехвалентных, очевидно, по схеме $2R^{3+} \rightarrow SiR^{2+}$. Практически постоянным (либо несколько повышенным) остается содержание калия. Резко уменьшается содержание гидроксильных анионов, приближаясь к теоретической для слюд цифре 2. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что, вероятнее всего, при дегидратации теряется связанная вода вместе со связующим водородом, а не просто гидроксильные анионы.

Гидратация (см. табл. 2.16, выборки 3 и 4 и табл. 2.19) тоже не проявляется в «чистом виде», ей сопутствует резкое снижение калия, что можно объяснить, вероятно, присутствием монтмориллонитовой фазы в смеси с глауконитом либо в виде смешанослойного образования. При этом снижается содержание кремния и двухвалентных октаэдрических катионов и повышается число трехвалентных катионов. Содержание гидроксильных анионов остается таким же, как в среднем составе глауконитов (выборка 5) в пределах точности расчета.

Дегидратация сопутствует процессам восстановления и оглеения, гидратация — окислению и ожелезнению. Еще более четко дегидратация наблюдается в связи с дегидроксилизацией (см. рис. 2.2) глауконитов.

Наиболее четко дегидратация проявлена среди рифейских и нижнепалеозойских минералов осадочного генезиса (глауконитов). Кроме того, низкое содержание воды установлено в одном третичном (Новая Зеландия) и одном современном образцах глауконита, однако не исключено, что в этих анализах допущены ошибки в определении воды. Очевидно, степень дегидратации МГГ можно использовать для суждений об относительной температуре их образования или изменения, о чем подробнее будет сказано ниже.

Гидратация глауконита наиболее четко фиксируется в мезозойских и кайнозойских отложениях (юрских, меловых, палеогеновых и неогеновых).

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГТ при дегидратации

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI	H ₂ O, %
Ti	<u>-0,31</u>														
Al	<u>-0,33</u>	0,16													
Fe ³⁺	<u>-0,14</u>	<u>-0,11</u>	<u>-0,81</u>												
Fe ²⁺	0,03	<u>-0,06</u>	0,12	<u>-0,31</u>											
Mg	0,11	0,02	<u>-0,01</u>	<u>-0,29</u>	<u>-0,12</u>										
Ca	<u>-0,18</u>	0,02	<u>-0,30</u>	<u>0,28</u>	<u>-0,11</u>	<u>-0,04</u>									
Na	<u>0,31</u>	0,08	<u>-0,14</u>	0,02	<u>-0,17</u>	<u>-0,22</u>	0,11								
K	<u>-0,17</u>	<u>-0,19</u>	<u>-0,25</u>	0,26	<u>-0,28</u>	0,22	0,06	<u>-0,14</u>							
OH	0,10	<u>-0,19</u>	<u>-0,30</u>	<u>0,35</u>	0,10	<u>-0,54</u>	0,23	<u>0,36</u>	0,02						
H ₂ O	0,18	<u>-0,14</u>	<u>-0,02</u>	<u>-0,07</u>	<u>-0,09</u>	0,17	<u>-0,07</u>	0,01	0,02	<u>-0,12</u>					
Al _{IV}	<u>-1,00</u>	<u>0,31</u>	<u>0,33</u>	0,15	<u>-0,04</u>	<u>-0,13</u>	<u>-0,20</u>	<u>-0,28</u>	0,16	<u>-0,08</u>	<u>-0,18</u>				
Al _{VI}	<u>-0,02</u>	0,02	<u>0,90</u>	<u>-0,88</u>	0,15	0,02	<u>-0,26</u>	<u>-0,04</u>	<u>-0,31</u>	<u>-0,25</u>	0,04	0,02			
ΣVI	<u>-0,13</u>	<u>-0,26</u>	<u>0,10</u>	<u>-0,41</u>	<u>0,58</u>	<u>0,31</u>	<u>-0,50</u>	<u>-0,53</u>	<u>-0,27</u>	<u>-0,36</u>	0,05	0,10	<u>0,35</u>		
H ₂ O, %	<u>0,27</u>	<u>-0,25</u>	0,04	<u>-0,15</u>	<u>-0,06</u>	0,15	<u>-0,11</u>	0,02	<u>-0,03</u>	<u>-0,10</u>	<u>0,95</u>	<u>-0,27</u>	<u>0,14</u>	0,09	
\bar{x}	3,65	0,01	0,81	0,93	0,20	0,44	0,05	0,05	0,68	2,71	0,55	0,35	0,40	2,04	2,23
s	0,13	0,04	0,35	0,34	0,14	0,14	0,07	0,07	0,13	0,37	0,08	0,13	0,29	0,11	0,36

$n=90$
 $r_{\text{FeI}}=0,207$
 $r_{\text{OH}}=0,27$

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ при дегидратации

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	Al ^{IV}	Al ^{VI}	ΣVI	H ₂ O, %
Ti	-0,36														
Al	-0,74	0,44													
Fe ³⁺	0,34	-0,41	-0,84												
Fe ²⁺	0,42	-0,04	-0,56	0,51											
Mg	0,34	-0,14	-0,36	-0,04	-0,02										
Ca	-0,06	0,04	0,13	-0,22	-0,42	0,00									
Na	-0,11	0,15	0,28	-0,37	-0,59	0,18	0,49								
K	0,21	-0,27	-0,31	0,20	0,26	0,02	-0,39	-0,43							
OH	0,07	0,21	-0,14	0,23	0,38	-0,36	-0,33	-0,55	0,34						
H ₂ O	0,04	-0,08	-0,10	0,13	-0,18	-0,19	0,11	-0,22	0,27	0,27					
Al ^{IV}	-0,73	0,22	0,46	-0,15	-0,46	-0,12	-0,01	0,03	-0,02	-0,09	0,50				
Al ^{VI}	-0,53	0,42	0,94	-0,92	-0,59	-0,28	0,14	0,32	-0,28	-0,18	0,02	0,40			
ΣVI	-0,26	0,04	0,04	0,13	0,04	0,38	-0,45	-0,12	-0,36	-0,15	-0,09	0,42	0,00		
H ₂ O, %	0,01	-0,07	-0,06	0,10	-0,20	-0,21	0,12	-0,21	0,27	0,27	0,99	0,51	0,06	-0,41	
\bar{x}	3,76	0,01	0,75	0,76	0,20	0,55	0,06	0,02	0,67	2,09	0,46	0,26	0,53	2,05	1,89
s	0,16	0,01	0,52	0,35	0,06	0,14	0,08	0,03	0,21	0,20	0,49	0,19	0,40	0,09	1,85

$n=21$
 $|r_{05}|=0,433$
 $|r_{01}|=0,54$

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ при гидратации

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI	H ₂ O, %
Ti	-0,10														
Al	-0,29	0,25													
Fe ³⁺	-0,13	-0,18	-0,72												
Fe ²⁺	0,04	-0,05	-0,12	-0,23	0,26										
Mg	-0,04	0,02	-0,10	-0,20	-0,20										
Ca	-0,01	0,03	0,06	-0,05	-0,20	-0,14									
Na	0,12	-0,02	-0,09	0,05	-0,19	-0,20	0,26								
K	0,05	-0,28	-0,32	0,08	0,27	0,22	-0,33	-0,32							
OH	-0,01	-0,02	0,03	0,11	-0,12	-0,23	0,11	0,18	-0,25						
H ₂ O	-0,05	-0,02	-0,05	0,09	-0,03	0,02	-0,04	-0,02	-0,22	-0,05					
Al _{IV}	-0,68	0,22	0,48	0,11	-0,14	0,13	0,05	-0,13	-0,12	0,03	-0,01				
Al _{VI}	-0,03	0,17	0,91	-0,84	-0,06	-0,16	0,04	-0,04	-0,33	0,04	-0,02	0,11			
ΣVI	-0,35	-0,00	0,25	-0,14	0,35	0,66	-0,38	-0,45	-0,04	-0,43	0,09	0,51	0,06		
H ₂ O, %	-0,02	-0,03	-0,02	0,06	-0,04	-0,02	-0,05	-0,02	-0,24	-0,05	0,98	-0,04	0,02	0,07	
\bar{x}	3,61	0,01	0,82	1,01	0,16	0,43	0,05	0,06	0,62	2,76	0,92	0,37	0,45	2,04	3,68
s	0,22	0,02	0,35	0,31	0,08	0,16	0,06	0,09	0,15	0,55	0,36	0,45	0,29	0,40	1,38

$n=300$
 $|r_{05}|=0,114$
 $|r_{01}|=0,15$

Проблема привноса и выноса калия в связи с образованием и преобразованием глауконита и монтмориллонита в осадочных отложениях широко обсуждается в литературе. В последние годы более всего распространено мнение о прогрессивной трансформации монтмориллонита в глауконит на разных стадиях седиментогенеза: от осадконакопления (Ehlmann e. a., 1963) до диагенеза и катагенеза (Hower, 1961; Schutov e. a., 1972).

Проблема трансформации не является специфической для глауконита, она давно стала общей для всех слюд и гидрослюд (Гинзбург, Рукавишников, 1951; Гинзбург, 1963) и ассоциирующихся с ними монтмориллолитов, а также для смешанослойных образований типа гидрослюда — разбухающая фаза. Проблема эта остается нерешенной вследствие того, что не найдены четкие диагностические признаки как минералов — продуктов прогрессивной трансформации монтмориллонита в слюду, так и минералов — продуктов деградации слюды в монтмориллонит (или другой разбухающий минерал). Например, зональное распределение насыщенных и ненасыщенных калием участков в кристаллах минералов, возникающих при деградации слюд (Bassett, 1959) и трансформации монтмориллонита в слюду (Муравьев, Сахаров, 1971) не позволяет различать направление процесса преобразования минералов по этому признаку. К тому или иному выводу авторы склоняются, главным образом, исходя из общей геологической ситуации, что, конечно, не может считаться удовлетворительным для окончательного решения вопроса.

Некоторые исследователи пришли к выводу, что трансформации монтмориллонита в гидрослюду с фиксацией калия способствует преобразование органического вещества в осадочных породах (особенно на стадии глубинного катагенеза). И. Д. Зхус (1966, с. 73) отмечает, что возникший таким путем преимущественно гидрослюдистый состав глинистой фракции характеризуется довольно высоким содержанием в них калия: не менее 3—4, иногда 6—8% K_2O . Если придерживаться мнения Ч. Уивера (1962), согласно которому большая часть минералов, образовавшихся из разбухающих структур путем фиксации калия, имеет более высокое (до 10—12% K_2O) содержание этого элемента, чем минералы, возникшие в процессе частичного выветривания и механического разрушения мусковита (5—7% K_2O), то происхождение гидрослюд с содержанием K_2O , равным 3—4%, не следовало бы связывать со слюдизацией монтмориллонита. Однако в своей работе И. Д. Зхус приводит дополнительные сведения о химическом составе слюдизованного монтмориллонита: при одном и том же содержании железа и щелочноземельных элементов монтмориллонит отличается повышенным количеством кремния, а гидрослюдистая фаза — алюминия и калия, на основании чего автор приходит к выводу о трансформации монтмориллонита в слюду по схеме замещения $Al^{3+}K^{1+} \rightarrow Si^{4+}$, которая в данном случае представляется вполне вероятной, хотя и не обязательной. Благоприятная для такого замещения щелочная среда, по мнению И. Д. Зхуса, создавалась при гидрогенизации органического вещества, в связи с которой в среде возникает дефицит водорода. Данные И. Д. Зхуса позволяют прийти к заключению, что низкокалийевые гидрослюды (не только высококалийевые, как считал Ч. Е. Уивер) образуются в процессе трансформации монтмориллонита и фиксации калия.

В настоящее время экспериментально доказано, что монтмориллонит может фиксировать 10—12% K_2O (Уивер, 1962; Муравьев, Сахаров, 1971). Характер преобразования основного химического состава монтмориллонита по мере насыщения его калием и состав конечной фазы (слюдной) остаются, к сожалению, неизученными, поэтому предлагаемая В. И. Муравьевым и Б. Л. Сахаровым схема замещения $AlK \rightarrow Si$ может быть принята лишь как одна из вероятных. Экспериментально также по-

казано, что если монтмориллонит имеет низкий тетраэдрический заряд, то при обработке КОН в нем сжимается до 10 Å всего 10—20% слоев (Уивер, 1962). Чтобы добиться сокращения большего числа межслоевых промежутков, приходится применять более сильно действующие методы (обработка при температуре 300—400°C, чередование смачивания и высушивания при 80—100°C или кипячения в течение 20—30 ч). Такие методы воздействия должны привести к изменению основы решетки, т. е. его тетраэдрических и октаэдрических слоев. Условия такой обработки скорее моделируют процесс метаморфизма, и, возможно, метагенеза, но не нормальный осадочный процесс. Величина тетраэдрического заряда в глауконитах, как было показано выше, колеблется в широких пределах, но монтмориллониты, сопутствующие глаукопитам, отличаются, как правило, относительно более низким тетраэдрическим зарядом. Поэтому объяснение генезиса основной части глаукопита трансформацией монтмориллонита на стадии диagenеза вряд ли можно считать приемлемым. К тому же в большинстве случаев глаукониты и сопутствующие им монтмориллониты различаются содержанием не только калия, но и всех остальных минералообразующих элементов.

Ни один из рассмотренных выше процессов изменения МГГ не сопровождается стехиометрическим изменением соотношений всех элементов, обычно резко увеличивается содержание одного из них. Поэтому изменение соотношений всех химических элементов пропорционально содержанию глауконита и монтмориллонита в ряду смешанослойных минералов глаукопит-монтмориллонитового типа может быть истолковано только как смесь этих минералов, а не преобразование монтмориллонита в глаукопит.

А. Цымбалникова (Cimbalnikova, 1971_{1,2}) установила, что содержание всех элементов определяется соотношением слюдяных и разбухающих слоев: количество разбухающих слоев в «глауконитах» обратно пропорционально содержанию калия, тетраэдрического алюминия, трех- и двухвалентного железа и прямо пропорционально содержанию кремния, магния и октаэдрического алюминия. На основе интерполяции кривых зависимости химического состава от соотношения разбухающей и слюдяной фазы А. Цымбалникова выводит теоретический состав чистого глаукопита. Любопытно, что те образцы глаукопита, которые интерпретируются этим автором как близкие чистому глаукопиту, на нашем графике (рис. 2.3) приближаются к теоретическому составу. По мере увеличения содержания кремния и уменьшения калия состав минерала все более отклоняется от теоретического, что обусловлено увеличением примеси смектита (алюминиевого монтмориллонита). Если в смешанослойной фазе, содержащей 3,83 ф. е. кремния, количество разбухающих слоев достигает 25%, то следует согласиться с

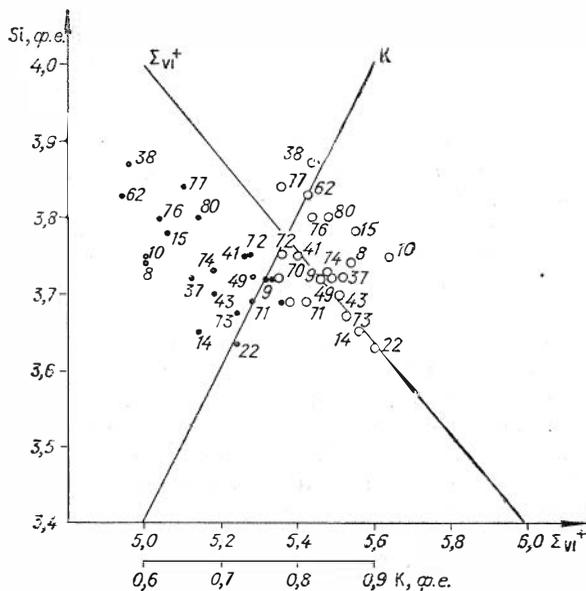


Рис. 2.3. График теоретического соотношения зарядов. Нанесены обр. А. Цымбалниковой (Cimbalnikova, 1971).

А. Цымбалниковай, что смектит характеризуется предельным содержанием кремния (около 4,0 ф. е.) и низким зарядом октаэдрического слоя (от 0,35 до 0,62). Согласно данным Ч. Уивера (Weaver, 1958), такие смектиты отличаются пониженной способностью фиксировать калий при нормальных температурах и давлениях. Поэтому трудно согласиться с интерпретацией А. Цымбалниковой состава микроконкреций, будто бы образовавшихся в результате прогрессивной трансформации смектита в глаукоцит, что называется автором процессом глаукоцитизации. По-видимому, в данном случае мы имеем смесь минеральных фаз, а не продукты стадийного преобразования.

Столь же строгая зависимость в соотношении состава всех элементов от содержания калия или разбухающей фазы в так называемых глаукоцитах получена и другими авторами (Горбунова, 1950^{1,2}; Hower, 1961; Schutov et al., 1972), что также, по нашему мнению, свидетельствует о сосуществовании этих двух минералов, их парагенезе. Наиболее четко смесь диагностируется, когда с железистым глаукоцитом ассоциируется алюминиевый монтмориллонит — смектит, что обычно имеет место в мезозойских отложениях.

Для сравнения минералов с дефицитом калия, с одной стороны, и без дефицита калия, с содержанием, приближающимся к теоретическому, с другой, были составлены две выборки (см. табл. 1.16 и 1.17) случайных анализов минералов из отложений всех возрастов — от современного до рифейского. Кроме основных минералообразующих элементов в них рассчитаны: суммарная валентность октаэдрических катионов, теоретический дефицит валентностей (теоретический заряд) октаэдрического слоя, избыток или дефицит (+ или —) межслоевого калия и число гидроксидов, превышающих 2,00. Минералы с дефицитом калия, даже сравнительно небольшим (—0,24), отличаются от таковых с незначительным (+ 0,02) избытком калия относительно повышенным содержанием кремния и трехвалентных катионов, кальция и натрия и относительно пониженным — калия и двухвалентных октаэдрических катионов; число гидроксильных ионов в обеих выборках остается близким. При значительном сходстве соотношений катионов в минералах обеих групп (см. табл. 1.16 и 1.17) калий наиболее четко отрицательно коррелируется с алюминием тетраэдрическим в глаукоцитах (с избытком калия) и алюминием октаэдрическим — в случае смеси глаукоцита со смектитом (выборка анализов с дефицитом калия); в первых калий отрицательно коррелируется с трехвалентными катионами, во вторых с трехвалентным железом калий связан положительно. В глаукоцитах отрицательная корреляция калия с кальцием и натрием — на границе значимых величин, в минералах с дефицитом калия она проявляется весьма отчетливо. Наблюдаются разные соотношения катионов с зарядом октаэдрического слоя и дефицитом межслоевых катионов в минералах двух этих групп (те же таблицы).

Таким образом, изменение содержания всех элементов, а также изменение соотношения калия, дефицита калия и заряда октаэдрического слоя пропорционально соотношению основных элементов в глаукоцитовой и монтмориллонитовой фазах также свидетельствуют о смеси двух минералов разной структуры, а не о наличии трансформационного ряда глаукоцитизации монтмориллонита. Очевидно, этот тип соотношения глаукоцита и монтмориллонита в природе является определяющим, и при статистическом анализе (как и в отмеченных выше минералогических работах) он выявляется вполне отчетливо.

Привнос и вынос калия, конечно, тоже имеет место, однако масштабы его ограничены. Частичный вынос калия сопровождает процессы окисления; окисления, оглеения, дегидроксилизации и дегидратации, т. е. как на стадии диагенеза, так и прогрессивного катагенеза. Дополнительные сведения о привносе и выносе калия освещаются в следующей главе при анализе МГГ одного возраста и формаций близкого состава.

Суммируя результаты изучения изменений состава МГГ в природных условиях, можно сделать следующие выводы.

1. Процесс изменения устанавливается по отклонению типоморфного элемента от среднего содержания в МГГ (в целом в определенной формации и т.п.): изменение содержания (см. рис. 2.2) и соотношения одного-двух, реже большего числа других элементов позволяют раскрыть специфические черты каждого процесса.

2. Средние содержания и соотношения химических элементов изменяются по-разному в связи с различными реакциями изменения МГГ. Изменения МГГ легче протекают в октаэдрическом слое, чему, вероятно, способствует подвижный протон, тогда как калий на ранней стадии не подвергается выносу.

Содержания кремния уменьшаются в процессе ожелезнения, оглеения, гидратации и гидроксидизации и увеличиваются при окислении и восстановлении железа и дегидроксидизации. Алюминий и трехвалентное железо, как правило, во всех процессах имеют противоположные друг другу тенденции поведения: если накапливается железо (ожелезнение, окисление), то выносятся алюминий. Только при восстановлении железа оба эти элемента уменьшаются в концентрации. Все рассмотренные процессы ведут к выносу магния (кроме дегидроксидизации, дегидратации минералов и при вторичной доломитизации пород, когда магний накапливается) и двухвалентного железа (увеличение содержания последнего четко связано только с процессом восстановления). Калий в большинстве рассмотренных процессов склонен к выносу, однако, в процессах восстановления, и менее четко, — гидроксидизации и дегидратации он накапливается. Гидроксидизация сопутствует процессам окисления и ожелезнения. Дегидратация протекает на фоне процессов восстановления, а гидратация — вместе с окислением и ожелезнением. Еще более отчетливо дегидратация наблюдается совместно с дегидроксидизацией, что, по-видимому, является одной из характерных особенностей водородных слюдов. На основании таких соотношений воды и водорода вероятнее предполагать частично протонный, а не только гидроксильный характер последнего и присутствие водородно-связанной воды.

3. На разных стадиях литогенеза имеют преимущественное развитие разные реакции изменения МГГ. Стадия диагенеза может сопровождаться окислением и восстановлением железа, поглощением обменных катионов калия, магния и, очевидно, железа. Стадия перемыва осадков (близкая седиментации) характеризуется окислением, ожелезнением, гидратацией, калий может как выноситься, так и накапливаться, магний обычно выносятся. Стадия раннего катагенеза сопровождается дегидратацией и дегидроксидизацией; в случае сопутствующей доломитизации пород (возможно, и на стадии позднего диагенеза, причем вторичной доломитизации нижнепалеозойских отложений обычно предшествует процесс окисления и сопутствует окремнению) происходит замещение глауконита магнием. Глубинный катагенез характеризуется параллельно протекающими дегидратацией и дегидроксидизацией, причем их интенсивность зависит от температуры, полуколичественную оценку которой можно дать, приняв за опорные точки температуру образования минералов в гидротермальных и изверженных породах около 300°C (рис. 2.4, точка 2) и температуру образования их в кайнозойских отложениях (из донных осадков океана) около 30°C (рис. 2.4, точка 1), содержание воды и гидроксильных анионов приняты для минералов без дефицита калия из отложений разного возраста (см. табл. 3.2). Общий порядок уменьшения числа гидроксидов соответствует возрастанию температуры (образования или вторичного преобразования), однако нет строгой зависимости их от возраста минералов. Причиной тому могут быть многочисленные попутные

и предшествующие реакции изменения, охарактеризованные выше, а также различное структурно-тектоническое положение региона. По содержанию воды (см. рис. 2.4, б) все осадочные минералы четко отличаются от таковых из гидротермальных и изверженных пород. Очевидно, температура 300°C, при которой образуются последние, фиксирует не только количественный, но и качественный переход в фазовом состоянии воды. Выше (см. гл. 2, §1) было показано, что после отжига осадочных минералов при температуре 300—350°C они теряют способность к полной регидратации и не пептизируются. Физический смысл этого явления пока не раскрыт. Осадочные минералы, включая среднерифейские, подвергались воздействию температуры не выше 200—220°C. Это соответствует температуре вторичного преобразования пород, восстановленной по составу органического вещества (Баженова и др., 1970, 1972) в районах распространения глауконитоносных отложений, в частности, на Сибирской платформе.

Стадии гипергенеза и регрессивного катагенеза характеризуются комплексом разнообразных процессов: окисления и восстановления железа, ожелезнения и обогащения алюминием (оглеения), гидратации, выноса калия. Некоторые исследователи связывают процесс замещения трехвалентного железа в МГГ алюминием с глубинным катагенезом, называя его «иллитизацией» или «мусковитизацией» глауконита. Наши исследования подтверждают данные А. В. Копелиовича (1965) и А. И. Перельмана (1968) о том, что такая реакция характерна для регрессивного эпигенеза и гипергенеза; такой гипергенный процесс, по-видимому, наиболее распространен в зоне гумидного климата.

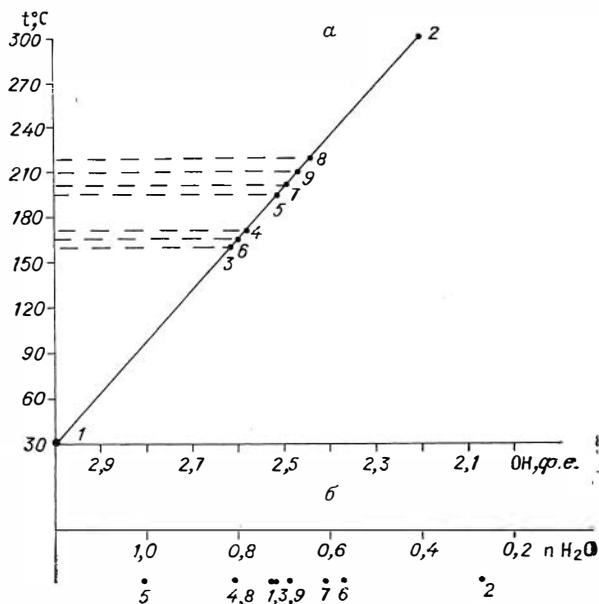


Рис. 2.4. Предполагаемая зависимость содержания гидроксильных анионов в МГГ от температуры их образования (точки 1—2) либо катагенного преобразования (точки 3—9) (а) и содержание воды в МГГ разного возраста и генезиса (б).

Минералы: 1 — донных осадков океана; 2 — гидротермальных и изверженных пород; 3 — третичные; 4 — верхнемеловые; 5 — нижнемеловые; 6 — юрские; 7 — нижнеордовикские; 8 — нижнекембрийские; 9 — докембрийские.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ГЕНЕЗИС МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА

Вопросы геологии глаукоцитносных отложений освещаются в работах, число которых насчитывает не одну тысячу. Охватить их все нет возможности и не ставилось целью настоящего исследования, в котором основной упор был сделан на изучение минералогии и особенно на закономерности изменения химического состава глаукоцитов в разновозрастных отложениях. Кроме того, прекрасные обобщения литературных данных за период со второй половины прошлого столетия до пятидесятых годов нашего века даны в монографиях по глаукоциту К. Д. Глинки (1896), А. Хаддинга (Hadding, 1932), Л. Н. Формозовой (1949), К. Смуликковского (Smulikowski, 1954), много конкретных и обобщающих сведений изложено в статьях авторов, проводивших систематическое исследование глаукоцита (А. В. Казаков, 1938, 1957; Лазаренко, 1958, 1956^{1,2,3}; Бабаев, 1953, 1954, 1957, 1958; Cloud, 1955; Горбунова, 1950^{1,2}, 1960, 1961, 1973; Феношина, 1961^{1,2}, 1963; Г. А. Казаков, 1962, 1964; Насидзе, 1966; Бунин, 1968¹⁻⁴; Burst, 1956; 1958^{1,2}; Hower, 1961; и многие другие).

Общие вопросы осадкообразования, затрагивающие глаукоцит, освещаются в монографиях и статьях Г. И. Бушинского (1937, 1954), Л. В. Пустовалова (1940), П. Л. Безрукова, А. П. Лисицина, В. П. Петелина, Н. С. Скорняковой (1960), Ж. Милло (1968), Г. Ларсена, Дж. В. Чилингара (1971). Особое значение для понимания генезиса глаукоцита имеют работы Н. М. Страхова (1953, 1972) как в свете созданной им общей теории литогенеза, так и, особенно, в связи с разработанной теорией диагенеза.

Спецификой предлагаемой работы по геологии и генезису глаукоцита является то, что она широко опирается на данные по минералогии и химическому составу минералов, что, с одной стороны, заставляет ограничиться нас районами, где проводились не только геологические работы, но и аналитические исследования минералов, а с другой, — позволяет развить либо дополнить с позиций минералогии и кристаллохимии представления предшествующих исследователей как на примере отдельных регионов, так и в выработке общей гипотезы происхождения глаукоцита.

Для генетических выводов в ряде случаев используются определения изотопного возраста глаукоцита, хотя в каждом конкретном случае цифры должны анализироваться и не могут безоговорочно приниматься за абсолютные, на что неоднократно указывалось ранее многими исследователями.

Поскольку в литературе имеется значительный разнобой в толковании некоторых терминов, в данной работе, как и в предыдущих работах автора, принимается следующее их понимание.

Хемогенный — образовавшийся путем химического осаждения из коллоидных или истинных растворов. Некоторые авторы (Лисицина и др., 1974) считают этот термин синонимом термина «седиментационный», что, с нашей точки зрения, неверно, так как последний указывает на стадию образования осадка, а не на способ. Седиментация, седиментационный — термины, применимые как к обломочному, так и к хемогенному осадкообразованию. Хемогенные минералы по стадиям образования делятся на седиментационные, диагенетические, катагенетические и гипергенные.

Аутигенный — образовавшийся на месте нахождения. Парагенез существующих минералов отражает последовательность (время и условия) их образования. Аутигенные минералы по способу образования делятся на хомогенные, трансформационные и метасоматические.

Аллоигенный — перемытый на месте образования, т. е. без перемещения. При этом первичная минеральная ассоциация может частично нарушиться как за счет вымывания или разрушения первичных, так и за счет образования и привноса новых минералов. Близкое понятие — реликтовый.

Терригенный — привнесенный из других районов. Ассоциация существующих минералов обычно не соответствует первичной парагенетической, время образования более раннее, чем тех отложений, в которых минерал находится.

§ 1. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА В ОСАДОЧНЫХ ФОРМАЦИЯХ

Широкие колебания химического состава МГГ давно привлекают внимание исследователей в связи с возможностью использования этих минералов в качестве индикаторов фаций древних морей (Горбунова, 1950_{1,2}, 1973; Махинин, 1954; Бушинский, 1954; Cloud, 1955; Гурова, 1959; и др.). Было замечено, что состав глауконита изменяется от берега в глубь моря от железистого к алюминиевому в юрских и меловых отложениях и от алюминиевого к железистому — в третичных. К «глаукониту» были отнесены как минералы слюдяного типа, так и монтмориллониты, и вывод об изменении состава относится фактически к изменению соотношений этих минералов в глобулах. Изменяется ли состав самого глауконита по фациальному профилю, осталось неясным.

Многие исследователи отмечали различие в химическом составе глауконита из отложений разного возраста: увеличение калия от третичных глауконитов к нижнепалеозойским (Smulikowski, 1954; Hower, 1961; Казаков, 1962); более высокие содержания калия и железа в третичных глауконитах на площади Грузинской глыбы по сравнению с меловыми (Насидзе, 1966); возрастание Al, Fe²⁺, Na и снижение Fe³⁺, Ca, Mg в глауконитах в районе Дагестана от палеогена к нижнему мелу при постоянном содержании в них калия (Бунин, 1968₃); увеличение отношения Fe²⁺/Fe³⁺ в глауконитах на территории Израиля от нижнего мела к среднему эоцену (Bentor, Kastner, 1965). Наблюдалась эволюция химического состава глауконита в возрастном интервале от нижнего кембрия к современному периоду (Smulikowski, 1954; Казаков 1962; Николаева, 1971; Shutov e. a., 1972), однако на небольшом материале это не всегда удается подтвердить (Ушатинский и др., 1972). Очень четко изменение состава МГГ прослеживается на границе кембрия с докембрием (Николаева, 1971). Установленные черты эволюции химического состава глауконита согласуются с общей эволюцией состава осадочных пород в истории осадконакопления (Виноградов, Ронов, 1956_{1,2}; Страхов, 1963).

Состав глауконита меняется в зависимости от состава вмещающей его породы. К. Смуликовский (Smulikowski, 1954) отмечает относительно повышенное содержание Fe³⁺ в глауконитах из песчаников, а Al_{VI} и K — в минералах из известняков. Дж. Ховер (Hower, 1961) наблюдал более низкие содержания калия в глауконитах из глинистых песчаников и мергелей и более высокие — из кварцевых песчаников и карбонатных пород. А. Алексиев (1958), анализируя единичные (всего 6) пробы глауконита из разных пород, пришел к отрицательному выводу о возможности корреля-

ции их составов. Остается много неясного в закономерностях изменения глауконита в связи с составом вмещающих его пород.

Выявление зависимости состава глауконита от вмещающих отложений относится к задачам парагенетического анализа, разработанного Д. С. Коржинским (1957), В. С. Соболевым (Добрецов и др., 1972), Л. Н. Овчинниковым (1960), В. А. Жариковым (1959), согласно которому в определенной по составу (но не по количественному соотношению) минеральной ассоциации, образовавшейся в близких физико-химических условиях, состав порообразующего минерала остается практически постоянным.

В применении к осадочным породам принципы парагенетического анализа минералов разработаны недостаточно. Особые трудности такого анализа заключаются в гетерогенном составе осадочных отложений, представленных компонентами эндогенного, экзогенного и биогенного происхождения, находящимися в непрерывном взаимодействии. Отчасти этим можно объяснить, что теория парагенетического анализа минералов осадочных пород в настоящее время не разработана. Однако установленные стабильные ассоциации минералов в ряду фаций от континента в глубь моря, зональность кор выветривания и катагенетических новообразований свидетельствуют о большой результативности и перспективности анализа минеральных ассоциаций осадочных отложений. Не менее перспективным является установление типоморфных и кристаллохимических особенностей отдельных минералов осадочных отложений (Исац, Симанович, 1974; Занин, 1975; и др.).

Настоящий раздел посвящается анализу вариаций химического состава минералов группы глауконита в отложениях разного состава и различного возраста, для которых устанавливаются так называемые формационные типы глауконитов. Для каждого типа выявляются однородность выборки по статистическим коэффициентам, средние содержания и соотношения катионов, наиболее яркие черты состава, позволяющие выделять его среди других. Нас интересовал также вопрос, являются ли соотношения элементов определенного парагенетического типа первичными, связанными с условиями его образования, или же они (соотношения элементов) возникли в результате вторичного преобразования минерала (при выветривании, в процессе катагенеза и т. п.). Объективное и строгое доказательство этих двух положений вполне возможно на основе решения парагенетических задач, и чем детальнее они разрабатываются для определенного комплекса пород (для комплекса в целом, для комплекса определенного региона или для каждого типа слагающих его пород), тем конкретнее могут быть выводы.

Выделение формационных типов МГГ базируется на типизации и классификации вмещающих глауконитоносных формаций (см. схемы 1, 2). Представительными (см. рис. 1.4) являются МГГ в классе осадочных формаций. Минералы в классе формаций неосадочного происхождения охарактеризованы немногочисленными анализами (всего несколько десятков). МГГ объединяются в выборки в соответствии с составом и возрастом глауконитоносных осадочных формаций. Введение возраста для установления различий МГГ в однотипных осадочных формациях основано на опыте анализа целого ряда осадочных формаций. Так, хорошо известен факт локализации рудных скоплений элементов в разной форме в зависимости от возраста формаций. Например, железные руды (Страхов, 1963) представлены железистыми кварцитами в докембрии, оолитовыми хлоритогематитовыми рудами — в докембрии и палеозое, оолитовыми хлорито-гидрогематитовыми — в мезозое и кайнозое, железомарганцевыми конкрециями на дне океана — от эоцена до современного периода. В ряде работ доказывается эволюция состава однотипных формаций во времени: красноцветных (Анатольева, 1972), соленосных (Жарков, 1974). Выше были приведены

данные об эволюции химического состава МГГ с возрастом (от рифея до современного периода). Все это показывает, что возраст может служить важным классификационным признаком для выделения формационных типов МГГ.

Дальнейшее подразделение формационных типов на подтипы осуществляется по составу слагающих формацию пород или ассоциациям минералов вмещающей породы. В нашей работе эта задача решается лишь частично, поскольку фактического материала для такого исследования недостаточно.

§ 2. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МГГ С ВОЗРАСТОМ (МАКРОЭЛЕМЕНТЫ И МАЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)

Исследованиями К. Смуликовского (Smulikowski, 1954), Г. А. Казакова (1962), И. В. Николаевой (1971; Николаева и др., 1971), В. Д. Шутова с соавторами (Shutov e. a., 1972) установлено изменение химического состава МГГ от рифея до современного периода на основе расчета средних содержаний элементов либо графическим способом (по 2—3 переменным).

Характеристика разновозрастных глауконитов в нашей работе дается графическим методом по гистограммам распределения содержаний, а также статистическими расчетами содержаний и соотношений катионов. Возрастные интервалы выбраны в соответствии с основными максимумами образования МГГ в истории осадконакопления. Наряду с общими средними содержаниями (табл. 3.1) рассчитаны средние составы МГГ без дефицита (табл. 3.2) и с дефицитом (табл. 3.3) калия (на основе графика теоретического состава, см. гл. 1), из которых первые относятся к собственно МГГ, вторые наряду с минералами группы глауконита содержат монтмориллонит (реже хлорит) в виде механической примеси либо разбухающей фазы в смешанослойном минерале. Как молодые (третичные, меловые), так и древние (ордовикские) МГГ по мере уменьшения в них калия все больше отклоняются от теоретического состава по соотношению октаэдрического и межслоевого зарядов.

Гистограммы распределения кремния (рис. 3.1) в суммарных выборках показывают, что пределы содержаний в МГГ разного возраста и генезиса остаются фактически постоянными, колеблясь от 3,0 до 4,0 ф. е. Максимальные частоты содержаний в минералах различны, и от их положения зависит среднее содержание кремния, определенное при расчете (табл. 3.1). Максимальная частота с самыми высокими содержаниями кремния (3,9—3,7 ф. е.) отмечается среди минералов изверженных и гидротермальных пород (выборка 1), что является отличительным признаком этой генетической группы от минералов осадочного происхождения (Foster, 1969). Среди минералов осадочного генезиса максимальные частоты содержаний кремния падают на интервалы: для современных — 3,7—3,5 ф. е., третичных — 3,8—3,6 ф. е., верхнемеловых — 3,8—3,7 ф. е., нижнемеловых — 3,6—3,5 ф. е., нижнеордовикских — 3,7—3,6 ф. е., нижнекембрийских и докембрийских 3,6—3,5 ф. е. Средние содержания кремния для суммарных выборок по возрасту (см. табл. 3.1) характеризуются самыми низкими значениями для докембрийских — 3,55 ф. е., кембрийских — 3,57 ф. е. и современных — 3,59 ф. е. МГГ, более высокими для нижнеордовикских — 3,63 ф. е. и нижнемеловых — 3,61 ф. е. и самыми высокими для третичных и верхнемеловых МГГ — по 3,69 ф. е. В. Д. Шутов с соавторами (Shutov e. a., 1972) объясняли низкое содержание кремния в докембрийских МГГ вторичными процессами катагенетического преобразования тетраэдрического слоя с замещением кремния алюминием и компенсацией дефицита валентностей дополнительным калием по схеме $AlK \rightarrow Si$. Средние содержания калия для суммарной выборки по возрасту (см. табл. 3.1) более высокие для докембрийских МГГ по сравнению

Средние содержания и стандартные отклонения катионов в МПГ разного генезиса и возраста

Гене-зис	Возраст	\bar{X} s	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	$\Lambda_{I,IV}$
Осадочный	Современный	\bar{X} s	3,59 0,15	0,01 0,01	0,63 0,32	1,23 0,26	0,16 0,06	0,43 0,17	0,09 0,09	0,06 0,05	0,59 0,22	2,84 0,45	0,78 0,51	0,41 0,15
	Палеогеновый	\bar{X} s	3,69 0,15	0,004 0,004	0,68 0,30	1,08 0,21	0,15 0,09	0,41 0,13	0,06 0,07	0,07 0,10	0,61 0,15	2,58 0,41	—	0,31 —
	Верхнемеловой	\bar{X} s	3,69 0,14	0,01 0,01	0,73 0,24	1,04 0,21	0,13 0,09	0,39 0,10	0,06 0,06	0,07 0,10	0,62 0,13	2,73 0,44	0,97 0,48	0,31 0,14
	Нижнемеловой	\bar{X} s	3,61 0,13	0,02 0,01	0,90 0,27	1,00 0,21	0,16 0,08	0,36 0,09	0,06 0,06	0,06 0,05	0,57 0,19	2,49 0,31	0,78 0,61	0,39 0,12
	Юрский	\bar{X} s	3,52 0,18	0,02 0,02	1,14 0,34	0,91 0,28	0,17 0,07	0,36 0,09	0,04 0,04	0,05 0,04	0,50 0,20	2,91 0,56	1,12 0,74	0,48 0,18
	Нижнеюрдовский	\bar{X} s	3,63 0,08	0,01 0,01	0,92 0,22	0,87 0,23	0,18 0,08	0,47 0,13	0,02 0,03	0,02 0,05	0,70 0,08	2,49 0,26	0,78 0,22	0,43 0,06
	Нижнекембрийский	\bar{X} s	3,57 0,07	0,02 0,02	0,89 0,21	0,90 0,22	0,21 0,08	0,51 0,18	0,05 0,04	0,02 0,05	0,68 0,06	2,47 0,22	0,78 0,22	0,43 0,06
	Докембрийский	\bar{X} s	3,55 0,13	0,01 0,008	1,53 0,34	0,38 0,16	0,20 0,11	0,45 0,16	0,02 0,02	0,02 0,01	0,63 0,09	2,41 0,26	0,64 0,13	0,45 0,13
	Гидро-терма-льван-позвер-женный	\bar{X} s	3,82 0,18	—	0,60 0,50	0,81 0,31	0,23 0,08	0,60 0,19	0,06 0,05	0,06 0,12	0,59 0,23	2,49 0,61	0,48 0,37	0,18 0,15

Таблица 3.2
Средние содержания и стандартные отклонения катионов в МГГ (без дефицита калия) из отложений разного генезиса и возраста

Гене- зис	Возраст	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}
Осадочный	Современный	\bar{X} 3,51 s 0,16	0,01 0,01	0,58 0,25	1,37 0,26	0,15 0,07	0,44 0,17	0,07 0,11	0,04 0,03	0,72 0,11	2,99 0,46	0,73 0,29	0,49 0,16	0,15 0,14
	Третичный	\bar{X} 3,65 s 0,10	0,005 0,004	0,64 0,20	1,09 0,14	0,19 0,08	0,47 0,12	0,04 0,06	0,03 0,03	0,74 0,07	2,61 0,37	0,72 0,39	0,35 0,11	0,33 0,21
Иgneо- метаморфический	Верхнемеловой	\bar{X} 3,60 s 0,14	0,005 0,006	0,78 0,32	1,08 0,23	0,13 0,06	0,44 0,14	0,06 0,07	0,03 0,04	0,73 0,07	2,58 0,40	0,81 0,22	0,39 0,13	0,38 0,27
	Нижнемеловой	\bar{X} 3,55 s 0,16	0,01 0,00	0,77 0,21	1,16 0,27	0,24 0,09	0,36 0,10	0,02 0,04	0,05 0,03	0,72 0,09	2,51 0,21	1,05 0,31	0,45 0,16	0,32 0,19
Иgneо- плутонический	Юрский	\bar{X} 3,56 s 0,17	0,01 0,02	1,03 0,32	0,95 0,23	0,15 0,05	0,32 0,13	0,03 0,03	0,04 0,02	0,71 0,10	2,60 0,36	0,57 0,54	0,44 0,17	0,61 0,17
	Нижнеюрский	\bar{X} 3,60 s 0,08	0,01 0,01	0,88 0,19	0,93 0,19	0,17 0,05	0,49 0,13	0,03 0,03	0,01 0,01	0,73 0,03	2,47 0,21	0,61 0,27	0,40 0,08	0,49 0,18
Иgneо- метаморфический	Нижнекембрийский	\bar{X} 3,57 s 0,07	0,02 0,02	0,87 0,15	0,91 0,20	0,22 0,08	0,52 0,20	0,04 0,03	0,01 0,02	0,70 0,05	2,44 0,22	0,81 0,23	0,42 0,05	0,43 0,17
	Докембрийский	\bar{X} 3,51 s 0,07	0,01 0,00	1,56 0,43	0,37 0,48	0,18 0,08	0,48 0,27	0,03 0,01	0,01 0,01	0,70 0,07	2,49 0,18	0,69 0,13	0,49 0,07	1,07 0,41
Иgneо- метаморфический	Докембрийский	\bar{X} 3,88 s 0,10	0,008 0,02	0,37 0,32	0,85 0,25	0,23 0,05	0,67 0,08	0,05 0,07	0,02 0,03	0,87 0,05	2,20 0,30	0,27 0,20	0,12 0,10	0,26 0,27

Осадочный

Иgneо-
метаморфический
Иgneо-
плутонический

Таблица 3.3
Средние содержания и стандартные отклонения катионов в МГГ (с дефицитом калия) из отложенный разного генезиса и возраста

Титро- ленин- град- ский	Возраст	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	Al _{IV}
Современный	\bar{X}	3,64	0,01	0,77	4,12	0,42	0,39	0,09	0,07	0,43	2,79	0,81	0,36
	s	0,15	0,01	0,35	0,27	0,07	0,13	0,07	0,06	0,20	0,55	0,64	0,15
Третичный	\bar{X}	3,71	0,00	0,68	4,09	0,44	0,40	0,06	0,07	0,57	2,60	1,04	0,29
	s	0,14	0,00	0,31	0,23	0,08	0,11	0,07	0,10	0,14	0,43	0,60	0,14
Верхнемеловой	\bar{X}	3,71	0,01	0,75	4,00	0,43	0,40	0,07	0,07	0,58	2,72	1,07	0,20
	s	0,12	0,02	0,23	0,18	0,09	0,09	0,06	0,11	0,42	0,42	0,52	0,13
Нижнемеловой	\bar{X}	3,63	0,02	0,88	0,99	0,44	0,37	0,07	0,05	0,57	2,47	0,91	0,37
	s	0,11	0,01	0,25	0,20	0,07	0,11	0,06	0,05	0,40	0,25	0,70	0,11
Юрский	\bar{X}	3,50	0,02	4,15	0,94	0,48	0,37	0,05	0,05	0,39	3,17	1,40	0,50
	s	0,15	0,02	0,31	0,29	0,07	0,06	0,04	0,05	0,40	0,64	0,62	0,16
Нижнеюрловский	\bar{X}	3,66	0,02	0,94	0,81	0,49	0,45	0,02	0,03	0,65	2,49	0,60	0,34
	s	0,09	0,02	0,22	0,18	0,06	0,13	0,02	0,07	0,09	0,28	0,33	0,09
Нижнекембрийский	\bar{X}	3,57	0,02	0,94	0,89	0,20	0,48	0,06	0,09	0,61	2,56	0,75	0,43
	s	0,09	0,02	0,27	0,25	0,06	0,12	0,04	0,09	0,40	0,27	0,37	0,09
Догембрийский	\bar{X}	3,56	0,02	4,43	0,47	0,22	0,45	0,02	0,02	0,57	2,36	0,64	0,44
	s	0,16	0,00	0,40	0,24	0,16	0,17	0,03	0,01	0,08	0,30	0,73	0,16
Титро- ленин- град- ский	\bar{X}	3,74	0,01	0,90	0,69	0,20	0,54	0,07	0,07	0,54	2,81	0,63	0,26
	s	0,16	0,01	0,57	0,33	0,08	0,22	0,04	0,12	0,17	0,89	0,43	0,16

Осажденный

с современными, как будто подтверждают вывод этих авторов. Однако средние содержания кремния и калия, рассчитанные порознь для выборок МГГ с дефицитом и без дефицита калия (т. е. собственно МГГ и с примесью монтмориллонита) не дают оснований для такого вывода. Содержания кремния для современных и докембрийских МГГ без дефицита калия становятся равными и отличаются минимальными значениями среди всех возрастных групп, составляя 3,51 ф. е. Содержания калия в современных (0,72 ф. е.) и докембрийских (0,70 ф. е.) МГГ тоже близки. Все это свидетельствует в пользу первично низкого содержания кремния в докембрийских МГГ, обусловленного особенностями среды образования этих минералов, а не вторичного их преобразования. Самые высокие (3,65 ф. е.) содержания кремния в МГГ без дефицита калия (см. табл. 3.2 и 3.4—3.12) установлены в третичных отложениях, несколько более низкие (в порядке убывания) — в верхнемеловых, нижнеордовикских, нижнекембрийских, нижнемеловых и юрских МГГ. Относительно (хотя и незначительно) повышенным содержанием калия (0,73—0,74 ф. е.) выделяются третичные, ордовикские и верхнемеловые МГГ, т. е. наиболее высококремнистые, что соответствует установленным выше схемам изоморфизма в рассматриваемых минералах (см. гл. 1).

Минералы группы глауконита с дефицитом калия (табл. 3.3) отличаются от одновозрастных минералов без дефицита калия (см. табл. 3.2 и 3.4—3.12) относительно повышенным содержанием кремния, что, наряду с пониженным содержанием ка-

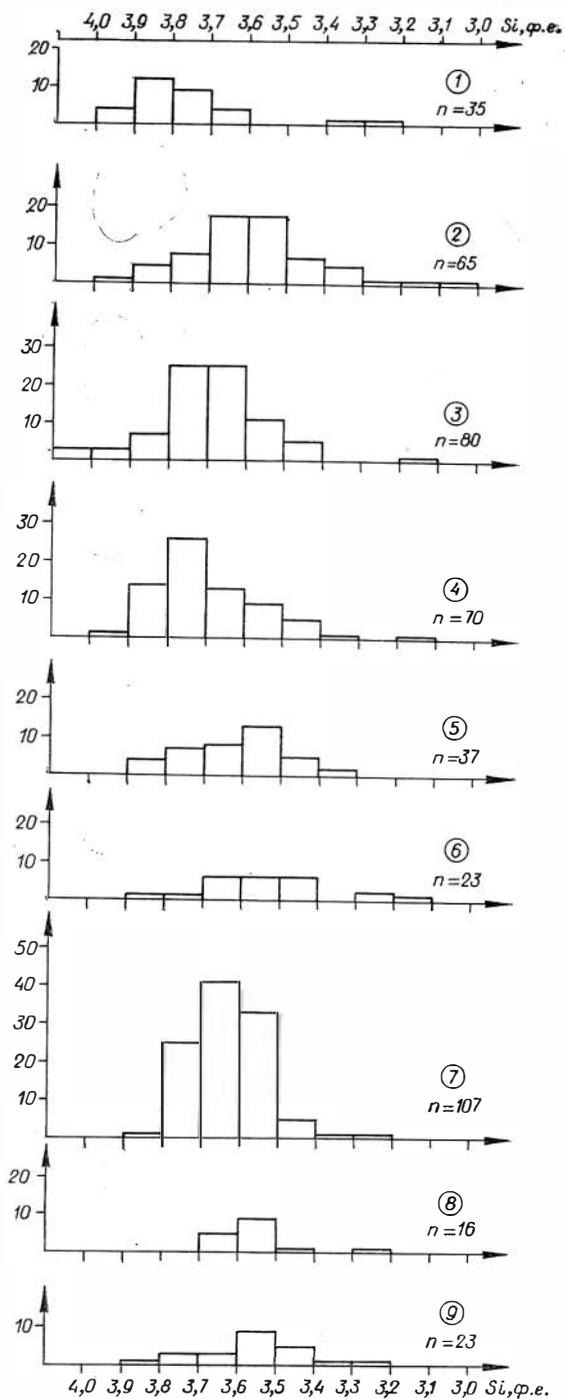


Рис. 3.1 Гистограмма распределения кремния в минералах группы глауконита разного возраста и происхождения.

1 — гидротермальные и магматогенные; 2—9 — осадочные: 2 — из современных донных осадков океана, 3 — третичные, 4 — верхнемеловые, 5 — нижнемеловые, 6 — юрские, 7 — нижнеордовикские, 8 — нижнекембрийские, 9 — венд-рифейские.

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ (без дефицита калия) из донных осадков океана

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	ОН	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI
Al	<u>-0,68</u>												
Fe ³⁺	<u>-0,64</u>	0,61											
Fe ²⁺	<u>0,66</u>	<u>-0,63</u>	<u>-0,40</u>										
Mg	<u>0,63</u>	<u>-0,40</u>	<u>-0,69</u>	0,27									
Ca	<u>-0,40</u>	<u>-0,44</u>	<u>-0,41</u>	0,33	<u>-0,04</u>					n=44			
Na	0,21	<u>-0,18</u>	<u>-0,43</u>	0,28	0,02	0,05				r ₀₅ =0,30			
K	<u>0,76</u>	<u>-0,73</u>	<u>-0,47</u>	<u>0,74</u>	<u>0,49</u>	0,26	0,18			r ₀₁ =0,38			
ОН	<u>-0,65</u>	0,27	<u>0,75</u>	<u>-0,62</u>	<u>-0,56</u>	<u>-0,17</u>	<u>-0,12</u>	<u>-0,52</u>					
nH ₂ O	<u>-0,29</u>	<u>0,43</u>	<u>-0,01</u>	<u>-0,47</u>	<u>-0,48</u>	0,00	0,08	<u>-0,52</u>	<u>-0,09</u>				
Al _{IV}	<u>-1,00</u>	<u>0,67</u>	<u>0,64</u>	<u>-0,66</u>	<u>-0,63</u>	0,10	<u>-0,21</u>	<u>-0,76</u>	<u>0,65</u>	0,29			
Al _{VI}	0,06	0,33	<u>-0,31</u>	<u>-0,07</u>	<u>-0,05</u>	0,07	<u>-0,25</u>	<u>-0,10</u>	<u>-0,15</u>	0,16	<u>-0,06</u>		
ΣVI	<u>-0,25</u>	<u>0,39</u>	<u>0,13</u>	<u>-0,51</u>	0,15	<u>-0,78</u>	<u>-0,28</u>	<u>-0,56</u>	0,22	0,20	0,25	<u>-0,06</u>	
\bar{x}	3,51	6,58	1,37	0,15	0,44	0,67	0,04	0,72	2,99	0,73	0,49	0,15	2,05
	0,44	0,5	0,26	0,67	0,17	0,11	0,63	0,41	0,46	0,29	0,16	0,14	0,8

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГТ (без дефицита калия) тресниного возраста

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI
Al	<u>-0,64</u>												
Fe ³⁺	<u>-0,43</u>	-0,26											
Fe ²⁺	0,28	<u>-0,49</u>	0,04								n=40		
Mg	0,31	-0,38	-0,28	-0,14							r ₀₅ =0,31		
Ca	-0,01	-0,18	-0,07	0,08	0,06						r ₀₁ =0,40		
Na	-0,09	0,08	0,05	-0,07	-0,25	-0,05							
K	<u>0,60</u>	-0,38	-0,35	0,44	0,01	-0,14	0,23						
OH	0,16	0,04	0,03	-0,01	-0,33	-0,26	0,25	0,08					
nH ₂ O	<u>-0,46</u>	0,26	0,30	-0,11	0,01	-0,31	-0,23	<u>-0,49</u>	0,09				
Al _{IV}	<u>-0,94</u>	<u>0,61</u>	<u>0,44</u>	-0,22	-0,38	-0,03	0,06	<u>-0,56</u>	-0,14	0,37			
Al _{VI}	-0,24	0,60	-0,28	-0,30	-0,24	-0,16	-0,07	-0,19	0,03	-0,05	0,39		
Σ _{IV}	-0,35	0,19	0,19	0,00	0,23	<u>-0,55</u>	-0,28	-0,36	-0,12	<u>0,58</u>	0,38	-0,10	
\bar{X}	3,654	0,640	0,090	0,190	0,468	0,040	0,080	0,745	2,607	0,724	0,349	0,332	2,039
s	0,100	0,197	0,140	0,078	0,120	0,062	0,034	0,076	0,369	0,392	0,112	0,219	0,069

Т а б л и ц а 3.6
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ (без дефигга калия) верхнемелового возраста

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI
Al	-0,50												
Fe ³⁺	0,03	<u>-0,78</u>											
Fe ²⁺	0,00	-0,32	0,07										
Mg	-0,27	-0,29	0,12	0,39									
Ca	-0,18	0,07	-0,20	0,06	0,09					<i>n</i> =22			
Na	-0,02	-0,24	0,25	-0,12	0,12	-0,02				<i>r</i> ₀₃ = 0,42			
K	0,09	-0,34	0,34	0,18	-0,06	-0,24	0,22			<i>r</i> ₀₄ = 0,53			
OH	0,35	0,00	-0,19	0,05	-0,16	0,11	-0,37	-0,35					
nH ₂ O	0,20	-0,36	0,40	-0,33	-0,07	-0,05	0,33	-0,01	-0,24				
Al _{IV}	<u>-0,97</u>	0,49	-0,02	0,01	0,27	0,06	0,05	-0,08	-0,35	-0,25			
Al _{VI}	-0,09	<u>0,89</u>	<u>-0,83</u>	-0,34	<u>-0,55</u>	-0,04	-0,34	-0,26	0,16	-0,31	0,08		
ΣVI	<u>-0,61</u>	0,14	-0,01	0,36	<u>0,74</u>	-0,19	-0,15	-0,25	-0,16	-0,24	<u>0,63</u>	-0,16	
\bar{X}	3,60	0,77	1,08	0,12	0,41	0,06	0,03	0,72	2,67	0,80	0,38	0,37	2,01
σ	0,14	0,31	0,22	0,06	0,14	0,06	0,04	0,06	0,39	0,22	0,13	0,27	0,09

Т а б л и ц а 3.7
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ (без дефицита калия) нижнеметелового возраста

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI
Al	<u>-0,49</u>												
Fe ³⁺	<u>-0,69</u>	-0,24											
Fe ²⁺	<u>0,88</u>	-0,43	<u>-0,68</u>										
Mg	-0,06	-0,04	-0,15	-0,02									
Ca	0,05	<u>0,48</u>	<u>-0,50</u>	-0,02	0,11								
Na	<u>-0,55</u>	-0,14	<u>0,84</u>	<u>-0,55</u>	<u>-0,50</u>	-0,32							
K	<u>0,87</u>	-0,65	-0,44	<u>0,86</u>	-0,16	-0,21	-0,32						
OH	-0,32	0,29	0,30	-0,21	<u>-0,56</u>	-0,42	0,43	-0,28					
nH ₂ O	0,08	-0,49	0,40	0,02	<u>-0,44</u>	-0,06	0,43	0,14	-0,08				
Al _{IV}	<u>-1,00</u>	<u>0,50</u>	<u>0,69</u>	<u>-0,88</u>	0,06	-0,05	<u>0,55</u>	<u>-0,87</u>	0,32	-0,08			
Al _{VI}	0,30	<u>0,68</u>	<u>-0,84</u>	0,28	-0,09	<u>0,57</u>	<u>-0,62</u>	0,02	0,05	-0,48	-0,30		
ΣVI	<u>-0,67</u>	0,32	0,34	-0,48	<u>0,66</u>	-0,20	-0,02	<u>-0,66</u>	0,08	-0,40	<u>0,67</u>	-0,22	
\bar{X}	3,55	0,77	1,16	0,21	0,36	0,02	0,05	0,72	2,51	1,05	0,45	0,32	2,06
s	0,16	0,21	0,27	0,09	0,10	0,04	0,03	0,09	0,21	0,31	0,16	0,19	0,07

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ (без дефицита калия) юрского возраста

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al ^{IV}	Al ^{VI}	ΣVI
Al	<u>-0,71</u>												
Fe ³⁺	-0,20	-0,44	-0,07										
Fe ²⁺	0,20	-0,28		0,25									
Mg	0,40	-0,56	-0,13							n=14			
Ca	-0,18	0,11	-0,36	<u>0,72</u>	0,47					r ₀₅ =0,53			
Na	0,13	0,07	-0,11	0,00	-0,22	-0,30				r ₀₁ =0,66			
K	<u>0,67</u>	-0,38	-0,24	-0,34	0,26	-0,46	0,39						
OH	-0,21	0,09	0,44	0,04	-0,57	-0,29	0,03	-0,59	-0,35				
nH ₂ O	0,50	-0,63	-0,03	0,08	<u>0,88</u>	0,14	0,11	0,40					
Al ^{IV}	-0,09	-0,06	0,18	<u>-0,81</u>	0,27	-0,47	0,02	0,44	-0,31	0,42			
Al ^{VI}	0,07	0,70	<u>-0,92</u>	-0,22	-0,12	0,17	0,06	0,11	-0,29	-0,18	-0,02		
ΣVI	0,00	-0,54	0,55	-0,17	0,61	-0,06	-0,09	0,05	-0,05	<u>0,73</u>	0,64	-0,58	
\bar{X}	3,55	4,02	0,95	0,14	0,32	0,02	0,04	0,71	2,60	0,57	0,44	0,61	2,01
s	0,17	0,32	0,23	0,05	0,12	0,03	0,02	0,10	0,35	0,54	0,17	0,17	0,06

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МУГ (без дефицита кальция) низкорудничского возраста

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI
Al	-0,26												
Fe ³⁺	-0,17	-0,78											
Fe ²⁺	0,13	-0,15	-0,25										
Mg	-0,30	-0,13	-0,19	0,38					n=60				
Ca	-0,13	-0,06	0,13	-0,17	-0,05				r ₀₅ =0,25				
Na	-0,04	0,18	-0,19	0,05	0,05	-0,14			r ₀₁ =0,36				
K	0,40	0,18	-0,15	-0,12	-0,59	-0,05	0,08						
OH	-0,30	0,05	-0,02	0,04	0,30	-0,14	-0,04	-0,04					
nH ₂ O	-0,49	-0,05	0,18	-0,03	0,35	-0,11	0,20	-0,35	0,55				
Al _{IV}	1,00	0,26	0,17	-0,13	0,30	0,13	0,04	-0,40	0,30	0,49			
Al _{VI}	0,15	0,91	-0,87	-0,10	-0,25	-0,12	0,17	0,34	-0,07	-0,25	-0,15		
ΣVI	-0,50	-0,07	-0,11	0,46	0,91	-0,15	0,05	-0,68	0,35	0,48	0,50	-0,27	
\bar{X}	3,60	0,88	0,93	0,17	0,49	0,03	0,01	0,73	2,47	0,61	0,40	0,49	2,08
s	0,08	0,19	0,19	0,05	0,13	0,03	0,01	0,03	0,21	0,27	0,08	0,18	0,08

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ (без дефицита калия) кембрийского возраста

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI
Al	-0,28												
Fe ³⁺	-0,07	-0,57											
Fe ²⁺	-0,33	0,30	-0,41							n=22			
Mg	-0,06	-0,10	-0,64	0,13						r ₀₅ =0,42			
Ca	-0,28	0,07	-0,25	0,05	0,25					r ₀₁ =0,64			
Na	-0,18	-0,12	0,17	-0,23	0,06	-0,11							
K	0,26	-0,66	0,27	-0,16	0,15	0,13	-0,09						
OH	-0,38	0,21	0,07	0,42	-0,27	0,21	-0,27	-0,10					
nH ₂ O	0,06	0,07	-0,09	0,03	-0,01	0,05	-0,23	-0,26	0,22				
Al _{IV}	-0,77	-0,03	0,16	0,00	0,25	0,15	0,27	-0,12	0,22	-0,01			
Al _{VI}	-0,09	0,83	-0,42	0,34	-0,26	0,03	-0,10	-0,44	0,18	0,08	-0,40		
ΣVI	-0,09	-0,16	-0,44	0,42	0,75	0,06	0,02	0,23	-0,03	0,08	0,12	-0,09	
\bar{X}	3,57	0,87	0,91	0,21	0,51	0,04	0,01	0,70	2,44	0,81	0,42	0,42	2,09
s	0,07	0,15	0,20	0,08	0,19	0,03	0,01	0,04	0,22	0,23	0,05	0,16	0,1

Таблица 3.11
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ (без дефицита калия) докембрийского возраста

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	Σ _{VI}
Al	-0,36												
Fe ³⁺	0,22	-0,93											
Fe ²⁺	-0,17	-0,77	0,69										
Mg	0,16	-0,94	0,84	0,87									
Ca	0,18	0,21	-0,13	-0,51	-0,30								
Na	-0,57	0,49	-0,55	-0,07	-0,24	-0,41							
K	0,20	-0,69	0,78	0,43	0,54	-0,22	-0,44						
OH	-0,15	-0,48	0,48	0,52	0,58	-0,35	0,19	0,11					
nH ₂ O	0,12	-0,72	0,68	0,62	0,75	-0,24	-0,15	0,28	0,80				
Al _{IV}	-1,00	0,36	-0,22	0,17	-0,16	-0,18	0,57	-0,20	0,15	-0,12			
Al _{VI}	-0,21	0,98	-0,94	-0,84	-0,95	0,26	0,42	-0,69	-0,53	-0,74	0,21		
Σ _{VI}	-0,05	-0,85	0,75	0,96	0,96	-0,44	-0,09	0,47	0,58	0,73	0,05	-0,90	
\bar{X}	3,51	1,55	0,37	0,17	0,48	0,02	0,01	0,70	2,48	0,69	0,48	1,07	2,13
s	0,07	0,42	0,18	0,08	0,27	0,01	0,01	0,06	0,17	0,12	0,07	0,40	0,13

Таблица 3.12
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в минералах («смадошиты» без дефицита калия) гидротермальных и изверженных пород

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Σ ^{VI}
Al	<u>-0,51</u>												
Fe ³⁺	-0,00	<u>-0,82</u>											
Fe ²⁺	0,08	<u>-0,53</u>	<u>0,56</u>										
Mg	<u>0,60</u>	<u>-0,31</u>	<u>-0,14</u>	0,02									
Ca	<u>-0,33</u>	0,14	<u>-0,16</u>	<u>-0,22</u>	0,13								
Na	0,35	<u>-0,45</u>	0,26	0,18	<u>-0,06</u>	0,25							
K	<u>0,76</u>	<u>-0,73</u>	<u>0,43</u>	0,30	0,29	<u>-0,38</u>	0,26						
OH	<u>-0,20</u>	0,17	<u>-0,28</u>	<u>-0,24</u>	0,30	<u>0,95</u>	0,10	<u>-0,28</u>					
nH ₂ O	<u>-0,62</u>	<u>0,81</u>	<u>-0,63</u>	<u>-0,67</u>	<u>-0,19</u>	0,58	<u>-0,29</u>	<u>-0,84</u>	<u>0,56</u>				
Al ^{IV}	<u>-1,00</u>	<u>0,51</u>	0,01	<u>-0,08</u>	<u>-0,60</u>	0,33	<u>-0,35</u>	<u>-0,76</u>	0,20	0,62			
Al ^{VI}	<u>-0,22</u>	<u>0,60</u>	<u>-0,87</u>	<u>-0,68</u>	<u>-0,11</u>	0,02	<u>-0,41</u>	<u>-0,53</u>	0,05	0,67	0,22		
Σ ^{VI}	<u>-0,12</u>	0,01	0,11	<u>0,60</u>	0,18	<u>-0,52</u>	<u>-0,62</u>	<u>-0,09</u>	<u>-0,46</u>	<u>-0,27</u>	0,12	<u>-0,00</u>	
\bar{X}	3,87	0,36	0,85	0,22	0,67	0,04	0,02	0,86	2,20	0,27	0,12	0,26	2,00
s	0,10	0,31	0,25	0,04	0,08	0,06	0,03	0,05	0,30	0,20	0,10	0,26	0,05

n=21

|r₀₅|=0,43|r₀₁|=0,54

лия, свидетельствует о том, что монтмориллониты, сопутствующие МГГ в отложениях всех возрастов, характеризуются относительно повышенным содержанием кремния. Фанерозойские МГГ с дефицитом калия заметно отличаются более высоким содержанием алюминия и менее четко — кальция и натрия, тогда как относительно повышенные содержания трех- и двухвалентного железа, магния характерны для МГГ без дефицита калия. Причем, поскольку нижний предел содержания калия не фиксирован, то химический состав МГГ с дефицитом калия, как и средний состав минералов в суммарной выборке у разных авторов получается различным (Smulikowski, 1954; Казаков, 1962; Shutov e. a., 1972), хотя многие закономерности эволюции состава удалось установить на таких выборках. Отбраковка анализов по процентному содержанию калия (Shutov e. a., 1972) без учета других элементов также не дает возможности выделить строгие кристаллохимические группы. За «эталоны» состава МГГ разного возраста фактически можно принять (причем, с некоторой долей условности, поскольку они не разделены здесь на измененные и неизмененные разновидности) группы без дефицита калия. Сравнение МГГ с дефицитом калия возможно в пределах фиксированного дефицита, что легко устанавливается с помощью рассмотренного выше (см. гл. 1) графика теоретического состава.

Докембрийские МГГ с дефицитом калия в отличие от фанерозойских имеют относительно пониженные содержания алюминия и повышенные — двух- и трехвалентного железа. Наши образцы по докембрийским МГГ весьма немногочисленны, и поскольку почти все они из позднего докембрия — среднего и верхнего рифея и венда, то не исключено, что для нижнерифейских отложений закономерности изменения состава МГГ с дефицитом и избытком калия могут оказаться иными.

На гистограммах распределения алюминия (рис. 3.2, а) видно, что не только положение максимальной частоты встречаемости, но и пределы содержания варьируют в МГГ разного возраста значительно — от 0,1 до 2,05 ф. е. Положение максимальной частоты встречаемости падает в МГГ из современных и третичных отложений на интервал 0,55—0,40 ф. е., верхне- и (нечетко) нижнемеловых — на 0,70—0,55 ф. е., юрских — 1,45—1,30 и 1,0—0,85 ф. е., нижнеордовикских — 0,85—0,70 ф. е., нижнекембрийских — 1,0—0,85 ф. е. и докембрийских — 1,45—1,30 ф. е. Среднее содержание алюминия в МГГ с избытком калия закономерно возрастает от современного к кембрийскому и особенно рифейскому возрасту. Общую закономерность увеличения алюминия с возрастом как будто нарушают юрские минералы (см. табл. 3.2), средние содержания алюминия в которых более высокие, чем в нижнепалеозойских.

На гистограмме МГГ гидротермальных и изверженных пород (см. рис. 3.2, а, график 1) отмечается несколько максимумов частот содержания алюминия, что свидетельствует о неоднородности выборки. В самом деле, среди них различаются те же разновидности по составу, что и в минералах осадочного происхождения — алюминиевые, магнезиальные и железистые, поэтому средние содержания алюминия для этой выборки можно принять лишь условно.

Гистограммы распределения трехвалентного железа (см. рис. 3.2, б) построены в интервалах 0,17—1,78 ф. е. и различаются среди МГГ разного возраста положением, а также количеством максимумов частот. Наиболее четкие максимумы и симметричные гистограммы характерны для меловых и нижнепалеозойских МГГ, однако положение максимума смещается в сторону низких значений с удревнением минералов (1,17—1,06; 1,06—0,95; 0,84—0,73 ф. е. соответственно). Гистограммы юрских и докембрийских минералов невыразительны, очевидно, вследствие своей малочисленности. Для глаукоцитов из современных и третичных отложений отмечаются по два максимума почти на одних и тех же интервалах —

1,39—1,28 и 1,17—0,95 ф. е., причем первый, очевидно, обусловлен присутствием железенных глауконитов.

Самые высокие средние содержания трехвалентного железа для МГГ без дефицита калия (см. табл. 3.2) характерны в современных и нижнемеловых отложениях, более низкие — в третичных и верхнемеловых, юрских, нижнеордовикских, нижнекембрийских, минимальные — в докембрийских, что в целом хорошо подтверждает данные предшествующих исследований.

Гистограммы распределения двухвалентного железа построены в интервале содержаний 0,01—0,42 ф. е. (рис. 3.3, а). Для выборок всех возрастов характерны гистограммы с двумя и более максимумами частот распределения, что обусловлено неравномерной интенсивностью редукционных процессов, с одной стороны, и вторичными изменениями минералов, с другой. Расчеты предшествующих исследователей подтверждаются нашими: средние содержания увеличиваются к нижнепалеозойским и докембрийским отложениям. Минимальные значения получены для верхнемеловых МГГ (с избытком калия, см. табл. 3.2); близкими к ним являются содержания двухвалентного железа в современных и юрских минералах, более высокими — в третичных и нижнемеловых (близки к нижнепалеозойским и докембрийским).

Гистограммы распределения магния (рис. 3.3, б) построены в интервале содержаний 0,045 — более 0,736 ф. е. (фактически до 1,050 ф. е.). На них наблюдается один, реже два максимума в интервалах 0,535—0,465 ф. е. (современные и третичные МГГ), 0,465—0,395 ф. е. (верхнеме-

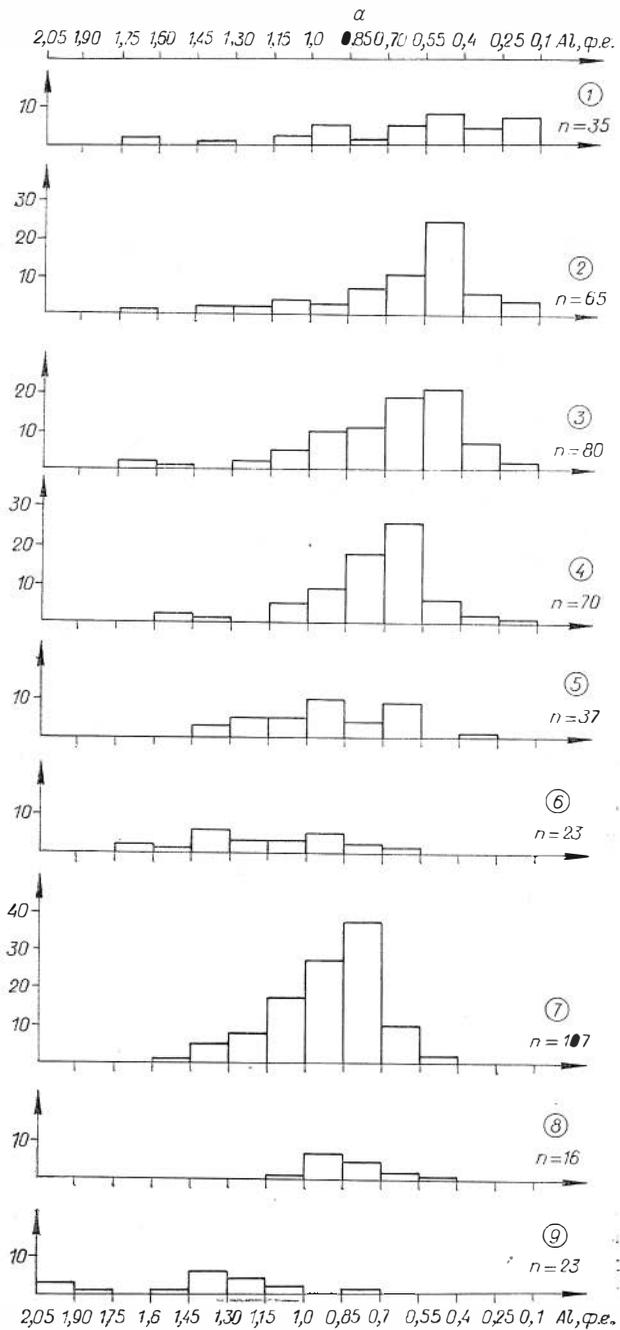
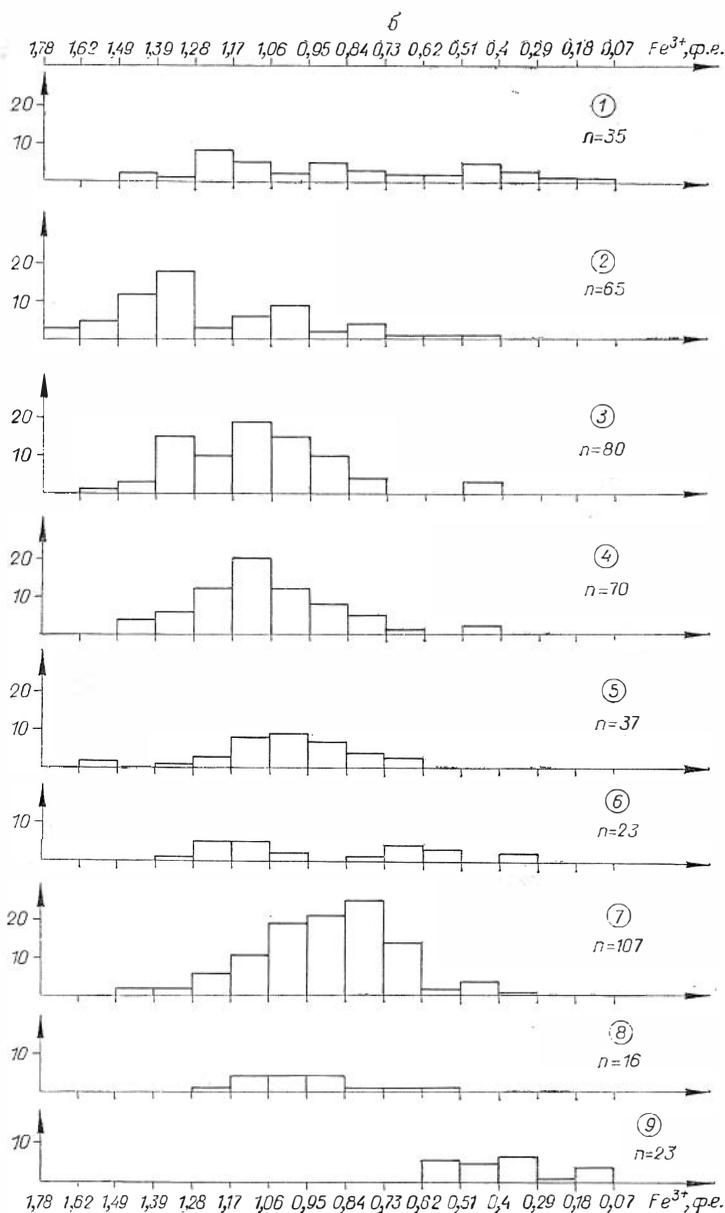


Рис. 3.2. Гистограммы распределения алюминия (а) и трехвалентного железа (б) в МГГ. Усл. обозн. см. на рис. 3.1.



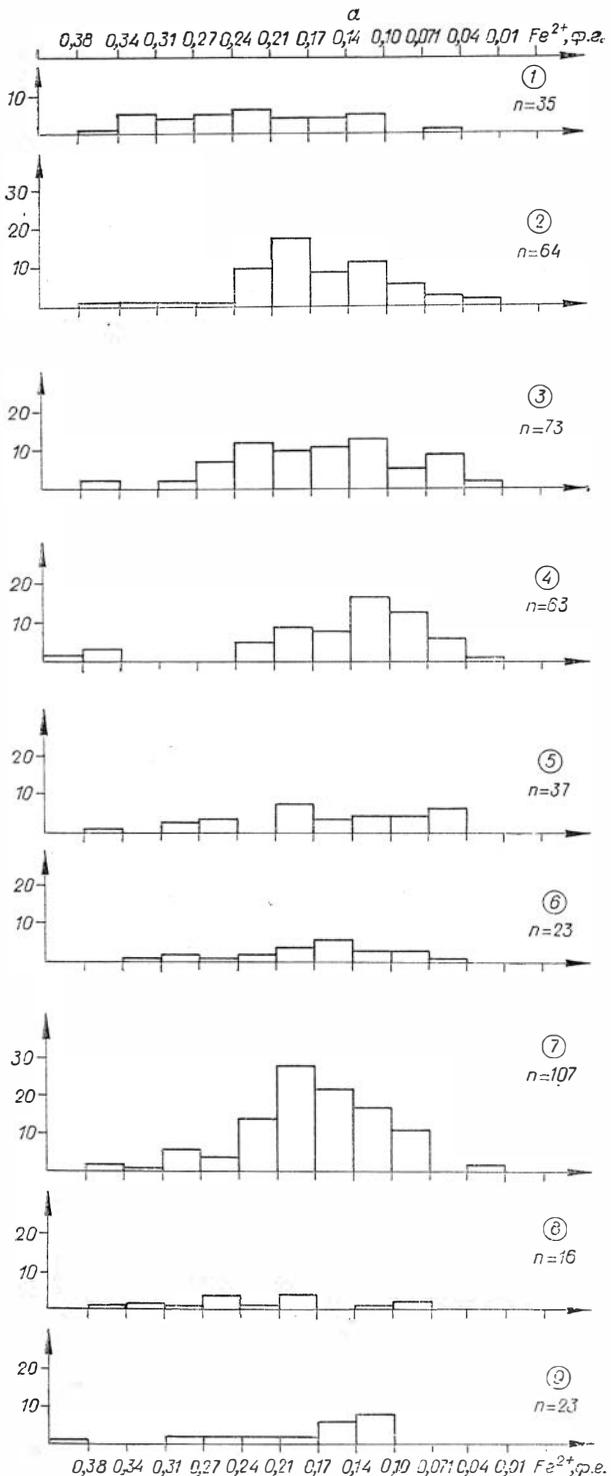
ловые и ордовикские), 0,395—0,325 ф. е. (третичные, нижнемеловые, юрские, кембрийские). Кроме того, для нижнекембрийских и докембрийских МГГ осадочного происхождения, а также для МГГ из гидротермальных и изверженных пород отмечаются слабо выраженные максимумы в области высоких содержаний магния (более 0,736 и 0,675—0,605 ф. е. соответственно), свидетельствующие о неоднородности выборок и условности расчета средних содержаний для них.

Минимальные средние содержания магния (0,34—0,36 ф. е.) отмечаются в МГГ меловых отложений (см. табл. 3.1), максимальные (0,51—0,47 ф. е.) — в кембрийских и нижнеордовикских. Минералы без дефицита калия (см. табл. 3.2) отличаются от одновозрастных МГГ с дефицитом калия (см. табл. 3.3) относительно более высоким содержанием магния. Однако для верхнемеловых минералов эти различия несущественны,

а нижнемеловые и юрские МГГ без дефицита калия отличаются даже относительно пониженным содержанием магния. В целом подтверждается установленная предшествующими исследователями закономерность — более низкие содержания магния в мезозойских и кайнозойских МГГ и более высокие — в нижнепалеозойских и докембрийских. Особенно четко (с большей разницей) эта закономерность проявлена в МГГ с дефицитом калия (см. табл. 3.3), по сравнению с МГГ с избытком калия (см. табл. 3.2).

Гистограммы распределения кальция (рис. 3.4, а) и особенно натрия (рис. 3.4, б) принципиально отличаются от гистограмм других элементов тем, что главный максимум располагается в области низких содержаний (обычно ниже 0,05 ф. е.), а гистограмма в целом сильно вытянута в область более высоких значений, особенно для мезозойских и кайнозойских МГГ. Среди последних может отмечаться дополнительный максимум частот встречаемости (современные, третичные и нижнемеловые МГГ), причем в области значений выше 0,05 ф. е. кальций и натрий рассматривались как макроэлементы.

В суммарных выборках (т. е. без дефицита и с дефицитом калия совместно) средние содержания кальция и натрия закономерно убывают от современных МГГ к древним (см. табл. 3.1), что подтверждает данные преды-



дущих исследователей (Smulikowski, 1954; Казаков, 1962). Среди МГГ с избытком калия (см. табл. 3.2) относительно повышенные содержания кальция характерны для современных и верхнемеловых, а относи-

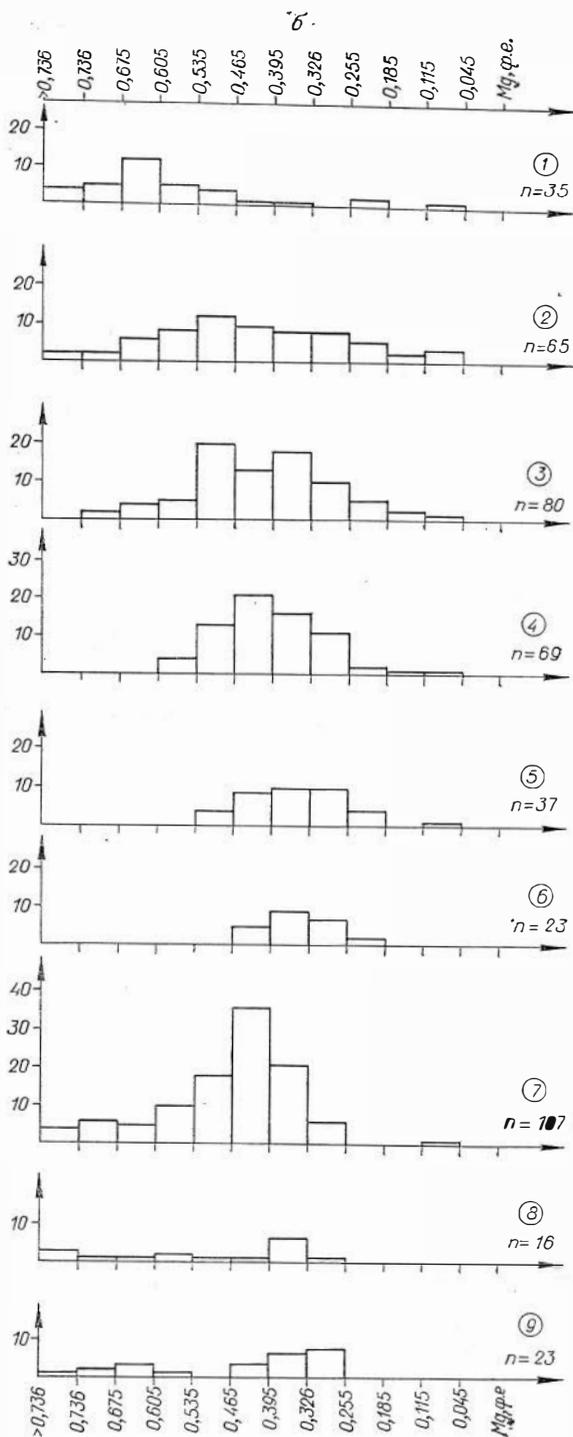


Рис. 3.3. Гистограммы распределения двухвалентного железа (а) и магния (б) МГГ. Усл. обозн. см. на рис. 3.1.

ских отложений свидетельствует не о низком насыщении структуры глауконита калием, а лишь о минералогической неоднородности так называемых глауконитов, ограничения в составе которых не были оговорены.

тельно повышенные содержания натрия — для всех мезозойских и кайнозойских отложений. Минимальные количества кальция отмечены в нижнемеловых, близкие к ним — в юрских, нижнеордовикских и докембрийских. Минимальные содержания натрия (0,01 ф. е.) — в МГГ нижнепалеозойских и докембрийских отложений.

Гистограммы распределения калия (рис. 3.5, а) построены в интервалах значений 0,010—0,919 ф. е. и в большинстве случаев имеют один четко выраженный максимум в области 0,738—0,648 ф. е. — основная масса МГГ из отложений разного возраста, реже 0,828—0,736 ф. е. (современные), или 0,648—0,538 ф. е. — нижнемеловые. В так называемых глауконитах юры максимум выражен нечетко. В МГГ гидротермального генезиса несколько максимумов.

Средние содержания калия (см. табл. 3.1), рассчитанные на суммарную выборку по возрасту (без учета дефицита либо избытка калия), закономерно убывают от древних отложений к молодым, что подтверждает полученные ранее результаты (Казаков, 1964). После разделения выборок по соотношению калия результаты расчета оказались несопоставимы с этими данными для МГГ без дефицита калия, тогда как минералы с дефицитом калия (см. табл. 3.3) подчеркивают закономерность еще более ярко. Таким образом, низкое содержание калия в МГГ из мезозойских и кайнозой-

МГГ без дефицита калия (см. табл. 3.2) характеризуются близкими (0,70—0,74 ф. е.) содержаниями этого катиона, причем максимальные цифры (0,73—0,74 ф. е.) характерны для глауконитов из третичных, верхнемеловых и нижнеордовикских отложений; эти минералы отличаются также максимальным содержанием кремния. Еще более высокие значения калия и кремния установлены в МГГ гидротермальных и изверженных пород (см. табл. 3.2), что в целом подтверждает схему изоморфизма $\text{SiK} \rightarrow \text{R}^3 + \text{R}^{2+}$, объединяющую эти две генетические разновидности минералов в одну минералогическую группу.

Таким образом, МГГ без дефицита калия являются первичными, т. е. в основной своей массе они не связаны с вторичными процессами «глауконитизации» монтмориллонита, как предполагали ранее многие исследователи, объясняя таким способом относительно повышенные содержания калия в МГГ из нижнепалеозойских и докембрийских отложений, а также «омоложение» цифр абсолютного возраста глауконитов.

Гистограммы распределения гидроксильных анионов (рис. 3.5, б) построены в диапазоне содержаний 1,7—4,076 ф. е. Они имеют основные максимумы в интервале 2,624—2,164 ф. е., что определенно свидетельствует о преобладании собственно глауконитов во всех выборках. Дополнительные менее четкие максимумы отмечаются в МГГ из мезозойских, кайнозойских и современных отложений, причем не исключено, что дополнительный максимум свидетельствует не только о количественной, но, возможно, и о качественной неоднородности гидроксиль-

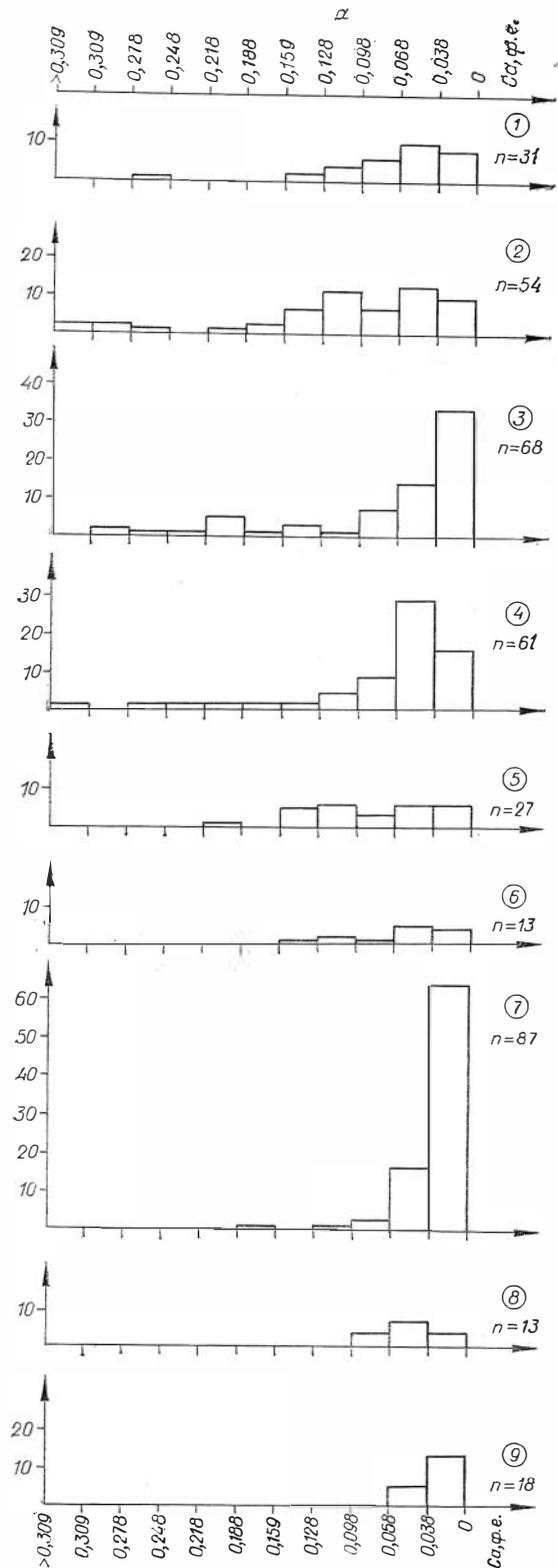
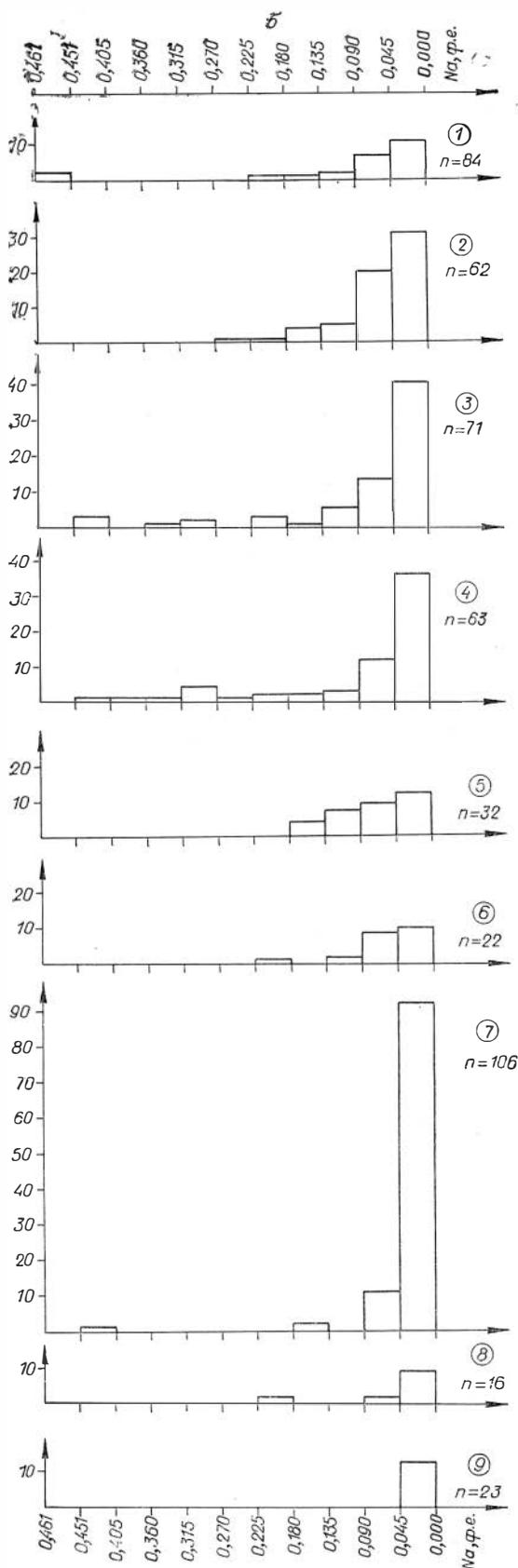


Рис. 3.4. Гистограммы распределения кальция (а) и натрия (б) в МГГ. Усл. обозн. см. на рис. 3.1.



ных анионов в МГТ разного возраста.

Средние содержания гидроксильных анионов уменьшаются от молодых отложений к древним (см. табл. 3.1—3.3), что наиболее четко устанавливается в МГТ без дефицита калия. Минералы гидротермального генезиса имеют более низкие цифры, чем осадочные минералы любого возраста. Очевидно, содержание гидроксильного аниона определяется температурным режимом образования либо преобразования МГТ: чем выше температура, тем ниже число гидроксильных анионов, и наоборот.

Фтор в МГТ разного возраста варьирует в широких пределах, причем относительно повышенные содержания этого элемента характерны для древних (нижнепалеозойских и докембрийских) разностей (Николаева, Сухаренко, 1973; Казаков и др., 1975). Самые низкие средние содержания фтора (0,315%) характерны для железистой разновидности рассматриваемых минералов, или собственно глауконитов, относительно повышенные (0,607%) — для алюминиевых (докембрийских) и максимальные (1,76%) — для магниезальных (булайинитов), которые встречаются среди докембрийских и нижнекембрийских доломитовых пород (Николаева, Сухаренко, 1973). Средние содержания фтора в МГТ разного возраста составляют (ф. е.): в современных — 0,04, третичных — 0,06, верхнемеловых — 0,03, ордовикских — 0,07, нижнекембрийских — 0,18 и вендских-верхнерифейских — 0,124. Эти цифры не только по абсолютной величине, но, главным образом, по общей направленности

ти изменения содержания фтора в минералах позволяют несколько уточнить выводы Г. А. Казакова и др. (1975) об общей закономерности вариаций концентрации фтора в морской воде с возрастом.

Г. А. Казаков с соавторами утверждают, что резкое изменение содержания фтора в морской воде происходит на границе венда и палеозоя, однако не показывают, все ли палеозойские интервалы образования МГГ характеризуются одинаковыми содержаниями этого элемента, т. е. однородны ли выборки кембрийских, ордовикских, девонских и пермских минералов, входящих в суммарную выборку палеозойских глауконитов, по содержанию фтора. Наши данные свидетельствуют о том, что нижеордовикские минералы (61 анализ) четко отличаются от нижекембрийских (26 анализов) МГГ относительно пониженным содержанием этого элемента. Причем средние содержания фтора в нижекембрийских МГГ самые высокие среди всех возрастных выборок — 0,18 ф. е. Можно ли в таком случае согласиться с выводом, что на границе венда и палеозоя содержание фтора в морской воде резко падает? Очевидно, нет, поскольку средние содержания фтора этого не подтверждают. Кроме того, нижний кембрий — эпоха грандиозного соленакопления на Земле, а фтор — галогенфильный элемент, поэтому скорее можно предполагать повышение его концентрации в кембрийский период, а не понижение в эпиконтинентальных морях.

Если в платформенных и геосинклинальных одновозрастных отложениях МГГ различаются по содержанию фтора незначительно (Казаков и др., 1975), то изменение солёности создает различия содержания в 10—20 раз и более — от 0,01 до 1,76% (Николаева, Сухаренко, 1973) для тех же нижекембрийских отложений. Следовательно, чтобы судить об эволюции содержания фтора в морской воде, необходимо сравнить между собой МГГ одного состава, но разного возраста, образовавшиеся в морях с одним типом солёности: нормальной либо повышенной. Сравним таким образом магниевые МГГ из верхне-

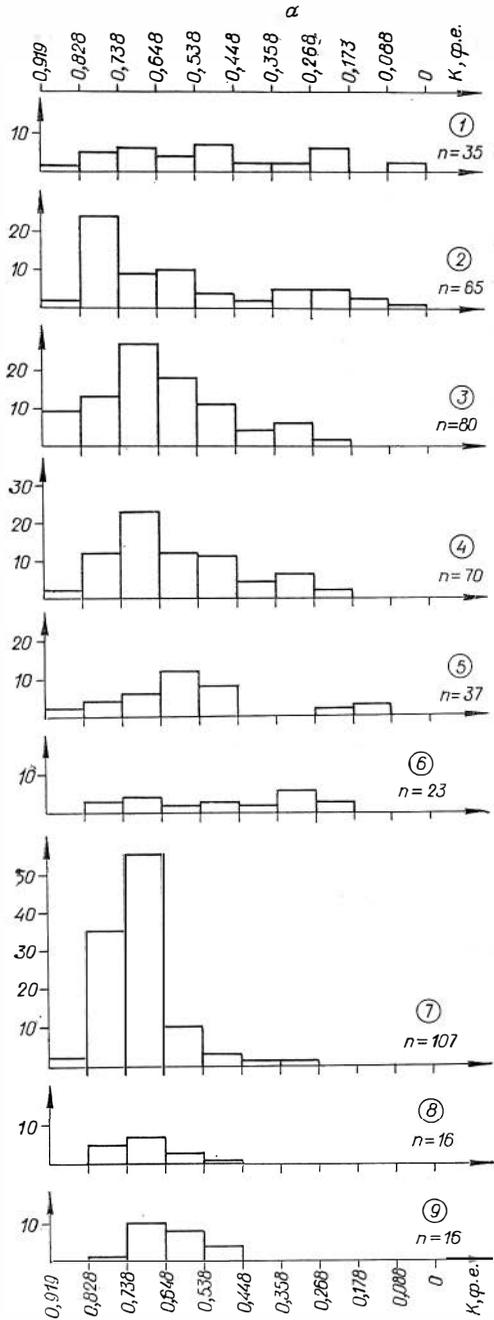
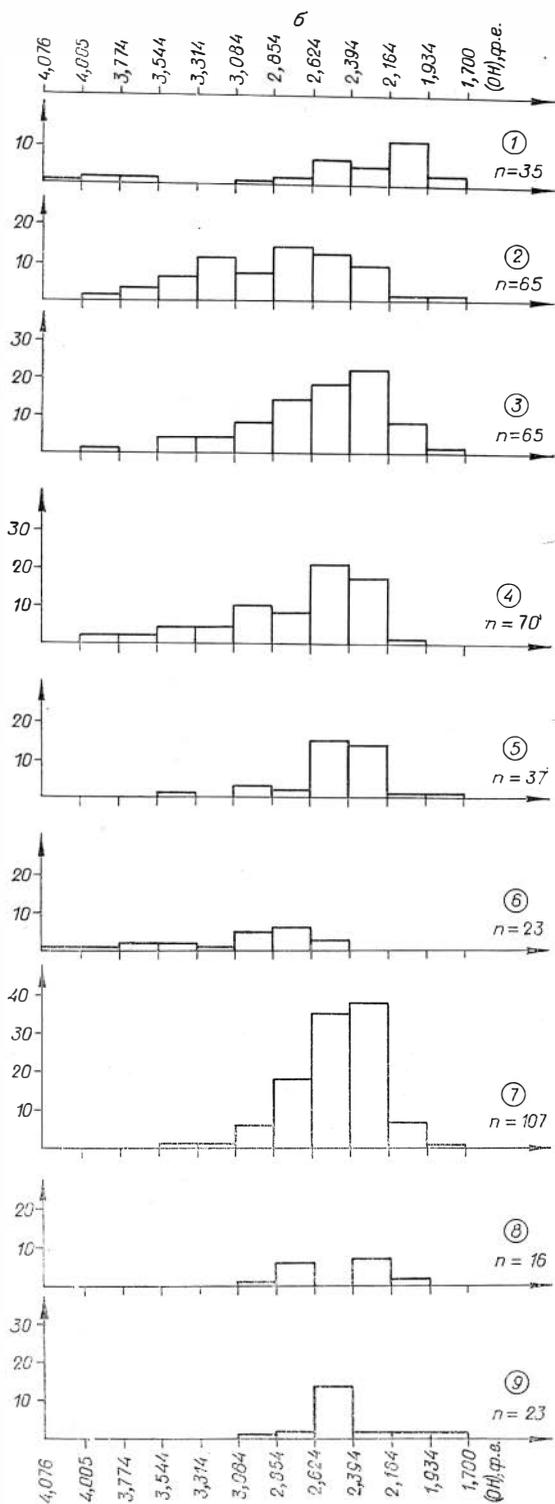


Рис. 3.5. Гистограммы распределения кальция (а) и гидроксильных анионов (б) в МГГ. Усл. обозн. см. на рис. 3.1.



кам, а также для выборок минералов с составом, приближающимся к теоретическому (табл. 3.13). Средние химические составы МГГ по суммарным выборкам почти не различаются между собой и сходны со средне-статистическим составом, рассчитанным для генеральной совокупности

рифейских и кембрийских гипсоносных доломитов, мы обнаружили в них близкие содержания фтора, что скорее всего свидетельствует о сходных концентрациях фтора в морской воде верхнего рифея и нижнего кембрия.

Что же касается различий содержания фтора в докембрийских и палеозойских МГГ в целом, то они могут быть объяснены двумя причинами.

1. Поскольку химический состав этих минералов существенно различается (алюминиевый — в докембрии; и железистый — в палеозое), то не исключено, что относительно повышенные содержания фтора в алюминиевых разностях объясняются тем, что алюминий обладает несколько более сильными основными свойствами, чем трехвалентное железо; у силикатов слабых оснований группа OH^- меньше замещается фтором, чем у силикатов сильных оснований, особенно у силикатов магния, для которых этот изоморфизм характерен (Соболев, 1949).

2. Более высокая концентрация фтора в докембрийской (нижне-среднерифейской, протерозойской) и, по-видимому, кембрийской морской воде также не исключается. Однозначно решить вопрос в настоящее время не представляется возможным.

§ 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МГГ В ГРУППАХ ТЕРРИГЕННЫХ И ТЕРРИГЕННО-КАРБОНАТНЫХ ФОРМАЦИЙ

В этом разделе рассматривается химический состав МГГ по суммарным выборкам

Химический состав МГГ в группах терригенных и терригенно-карбонатных формаций

Группы формаций	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	ОН	H ₂ O	A _{IV}	A _{IV}	ΣVI	Число анализов	Примечание
Терригенно-кварцевые	\bar{X} 3,62	0,01	0,77	1,06	0,17	0,41	0,07	0,06	0,63	2,69	0,82	0,38	0,41	2,03	125	Суммарная выборка
	<i>s</i> 0,15	0,02	0,38	0,31	0,08	0,15	0,08	0,09	0,18	0,46	0,44	0,14	0,32	0,10		
Терригенно-глинистые	\bar{X} 3,65	0,02	0,85	0,97	0,15	0,41	0,05	0,05	0,62	2,55	0,73	0,35	0,50	2,04	84	То же
	<i>s</i> 0,12	0,04	0,33	0,27	0,06	0,09	0,05	0,07	0,17	0,43	0,49	0,12	0,28	0,07		
Терригенно-карбонатные	\bar{X} 3,65	0,015	0,78	0,99	0,15	0,44	0,05	0,06	0,66	2,68	—	0,35	0,42		180	»
	<i>s</i> 0,12	0,03	0,21	0,21	0,08	0,16	0,05	0,09	0,10	0,46	—					
Среднестатистический состав МГГ	\bar{X} 3,64	0,01	0,80	0,98	0,16	0,43	0,05	0,05	0,64	2,65	0,45	0,36	0,44		556	»
	<i>s</i> 0,19	0,02	0,34	0,30	0,08	0,15	0,06	0,08	0,13	0,11	0,28					
Терригенно-кварцевые	\bar{X} 3,58	0,01	0,68	1,14	0,19	0,45	0,06	0,04	0,77	2,72	0,67	0,42	0,26	2,03	50	МГГ без дефицита калля
	<i>s</i> 0,11	0,01	0,40	0,36	0,06	0,16	0,09	0,04	0,05	0,37	0,20	0,11	0,34	0,08		
Терригенно-глинистые	\bar{X} 3,62	0,01	0,88	0,92	0,17	0,43	0,04	0,02	0,75	2,34	0,52	0,38	0,50	2,03	24	То же
	<i>s</i> 0,09	0,01	0,15	0,18	0,06	0,10	0,04	0,02	0,06	0,17	0,33	0,09	0,17	0,05		
Терригенно-карбонатные	\bar{X} 3,59	0,01	0,80	1,01	0,17	0,48	0,03	0,03	0,75	2,52	0,75	0,41	0,39	2,07	66	»
	<i>s</i> 0,09	0,02	0,19	0,23	0,08	0,17	0,03	0,04	0,05	0,23	0,26	0,09	0,19	0,11		

анализов. Однако ряд специфических особенностей состава выявляется. Минералы группы глауконита терригенно-кварцевых формаций имеют несколько пониженное содержание кремния (по сравнению со среднестатистическим составом) при самом высоком (по сравнению с другими формациями) стандартном отклонении, что связано не только с вариациями первичного химического состава глауконита, но и с процессами вторичных изменений. Более половины выборок терригенной группы составляют пробы глауконита, подвергшегося одному из следующих процессов изменения: обогащению алюминием, ожелезнению, окислению и восстановлению железа. В минералах группы терригенно-кварцевых формаций (табл. 3.14) повышено количество трехвалентного железа, а кроме того, в них широко проявляется процесс ожелезнения, при котором происходит вынос кремния, алюминия и калия и накопление трехвалентного железа. Содержание трехвалентного железа в минералах этой группы формаций действительно самое высокое (ср. 1,06 и 0,97—0,99 ф. е.), а коэффициент корреляции его с алюминием выше, чем для глауконита в генеральной выборке (—0,69 и —0,81 соответственно). МГГ из терригенно-кварцевых и терригенно-глинистых формаций отличаются несколько пониженным содержанием магния и калия при высоких стандартных отклонениях, особенно для первой выборки, что, очевидно, также определяется процессом ожелезнения, при котором происходит вынос этих элементов. Для МГГ терригенно-глинистых формаций (табл. 3.15) характерно относительно повышенное содержание алюминия; высокое стандартное отклонение и повышенный коэффициент корреляции $r_{Al/Fe^{3+}} = -0,82$ при этом указывают на значительные колебания содержания алюминия в отдельных пробах. Причинами вариаций являются высокие первичные содержания алюминия, а также процессы ожелезнения и обогащения алюминием (оглеения), нередко сопровождающиеся окислением (в первом случае) и восстановлением (во втором) железа. Средний состав МГГ из терригенно-карбонатных формаций (табл. 3.16) отличается несколько повышенным содержанием магния и калия, причем, если содержания калия колеблются незначительно, то магния — более резко, чем в терригенных. Это обусловлено как различиями первичных содержаний магния в МГГ терригенно-карбонатных формаций разного типа (известняковых, доломитовых), так и процессами вторичного изменения минералов — ожелезнением, сопровождающимся выносом магния, или привносом магния в процессе вторичной доломитизации пород. Коэффициенты корреляции магния с трех- и двухвалентным железом, а также с кремнием и калием выражены сильнее, чем в генеральной выборке (ср. —0,26 и —0,39; 0,20 и 0,31; 0,09 и —0,31; 0,22 и 0,28 соответственно для указанных пар элементов). Более четко причины вариаций химического состава минералов можно выявить при анализе формаций одного состава и возраста, особенно если при этом имеются сведения по морфологии зерен и их взаимоотношению с минералами вмещающих пород, о чем подробнее будет сказано ниже при характеристике формационных типов МГГ. Особенно осторожно следует относиться к разновидностям из терригенных пород, среди которых широко распространены как аллотигенные, т. е. перемытые на месте образования, так и терригенные, перемытые и транспортированные из относительно более древних отложений.

На графиках теоретического состава в группах терригенных и терригенно-карбонатных формаций значительная часть точек отклоняется от теоретического состава по калию, особенно в первых, поэтому ниже рассматриваются дополнительно особенности химизма минералов, приближающихся к теоретическому соотношению зарядов.

Химический состав МГГ, не имеющих дефицита калия, отличается большей стабильностью (см. табл. 3.13, 3.14, 3.15, 3.16), на что указывают пониженные стандартные отклонения для всех катионов. В терригенно-глинистых формациях минералы характеризуются относительно повышен-

Таблица 3.14
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ (без дефицита калия) из терригенно-кварцевых формаций

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI
Al	-0,29												
Fe ³⁺	-0,15	-0,85											
Fe ²⁺	0,26	-0,42	0,28										
Mg	0,29	-0,13	-0,25	-0,16									
Ca	-0,46	-0,16	0,21	0,02	-0,03								
Na	0,10	-0,22	0,25	-0,02	-0,25	-0,09							
K	0,34	-0,53	0,39	0,37	-0,13	0,04	0,25						
OH	-0,25	-0,37	0,57	0,02	-0,37	0,25	0,26	0,29					
nH ₂ O	0,31	-0,06	-0,12	0,34	0,19	-0,25	-0,04	-0,02	-0,17				
Al _{IV}	-1,00	0,29	0,15	-0,26	-0,29	0,46	-0,10	-0,34	0,25	-0,31			
Al _{VI}	-0,06	0,88	-0,84	-0,37	-0,09	-0,13	-0,29	-0,40	-0,36	-0,06	0,06		
ΣVI	0,06	0,26	-0,36	-0,08	0,59	-0,59	-0,39	-0,47	-0,43	0,24	-0,06	0,16	
\bar{X}	3,58	0,68	1,14	0,19	0,45	0,06	0,04	0,77	2,72	0,67	0,42	0,31	2,03
s	0,11	0,40	0,36	0,06	0,16	0,09	0,04	0,05	0,37	0,20	0,11	0,34	0,08

Таблица 3.15
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ (без дефицита калия) из терригенно-глинистых формаций

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	ΣVI
Al	-0,025												
Fe ³⁺	<u>-0,576</u>	<u>-0,650</u>											
Fe ²⁺	0,098	-0,088	-0,183							<i>n</i> =2			
Mg	-0,121	-0,177	-0,453	0,176						<i>r</i> ₀₁ -0,51			
Ca	-0,226	0,099	0,011	-0,193	0,084					<i>r</i> ₀₅ -0,40			
Na	-0,321	-0,068	0,269	-0,227	-0,013	0,152							
K	0,472	-0,011	-0,011	-0,121	-0,078	-0,168	-0,042						
OH	-0,437	-0,091	0,224	0,489	-0,228	0,064	-0,408	-0,395					
H ₂ O	<u>-0,528</u>	-0,236	0,460	0,070	0,018	0,156	0,552	-0,089	0,074				
Al _{IV}	-1,000	0,025	<u>0,576</u>	-0,098	0,121	0,226	0,321	-0,472	0,137	<u>0,528</u>			
Al _{VI}	<u>0,507</u>	<u>0,849</u>	<u>-0,873</u>	-0,024	-0,217	-0,034	-0,229	-0,043	-0,237	-0,482	<u>-0,507</u>		
ΣVI	-0,484	0,087	0,022	0,158	0,621	-0,113	-0,172	-0,556	0,097	0,120	0,484	-0,181	
\bar{X}	3,625	0,88	0,92	0,16	0,43	0,04	0,02	0,74	2,34	0,51	0,37	0,50	2,03
<i>s</i>	0,09	0,15	0,18	0,06	0,10	0,04	0,02	0,05	0,17	0,32	0,09	0,17	0,05

Т а б л и ц а 3.16
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в МГГ (без дефицита кальция) терригенно-карбонатных формаций

	Si	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O	Al ^{IV}	Al ^{VI}	ΣVI
Al	-0,22												
Fe ³⁺	-0,20	-0,67											
Fe ²⁺	0,40	-0,14	-0,40										
Mg	-0,31	0,04	-0,47	0,42									
Ca	-0,16	-0,19	0,13	-0,08	0,06								
Na	0,12	-0,33	0,27	-0,09	-0,23	0,17				n=66			
K	0,63	-0,35	0,01	0,19	-0,25	-0,15	0,16			r ₀₅ =0,243			
OH	0,22	-0,13	-0,12	0,20	0,08	-0,02	0,24	0,02		r ₀₁ =0,392			
nH ₂ O	-0,00	-0,34	0,22	0,20	0,03	0,01	0,23	0,05	0,17				
Al ^{IV}	-1,00	0,22	0,20	-0,10	0,31	0,16	-0,12	-0,63	-0,22	0,00			
Al ^{VI}	0,23	0,90	-0,76	-0,09	-0,10	-0,26	-0,28	-0,06	-0,03	-0,34	-0,23		
ΣVI	-0,47	0,19	-0,44	0,49	0,90	-0,13	-0,41	-0,36	-0,03	0,08	0,47	-0,02	
\bar{X}	3,59	0,80	1,01	0,17	0,48	0,03	0,03	0,75	2,52	0,75	0,41	0,39	2,07
s	0,09	0,19	0,23	0,08	0,17	0,03	0,04	0,05	0,23	0,26	0,09	0,19	0,41

ным содержанием алюминия, который можно рассматривать не только как первичный, поскольку процессы оглеения в этом случае также имеют место. Резко усиливается положительная корреляция калия с кремнием, результатом которой является отрицательная (частично наведенная) связь калия со всеми октаэдрическими катионами.

В группе терригенно-кварцевых формаций МГГ без дефицита калия отличаются более высоким содержанием Fe^{3+} , чем в суммарной выборке минералов этих формаций (см. табл. 3.13). Содержания алюминия в МГГ этих формаций самые низкие по сравнению с таковым в МГГ без дефицита калия в терригенно-глинистых и терригенно-карбонатных формациях. Fe^{3+} сочетается с повышенным количеством в них Fe^{2+} , что позволяет отличать высокжелезистые разновидности от ожелезненных и окисленных. Кроме того, железистые глаукониты характеризуются сильной положительной корреляцией калия с трех- и двухвалентным железом, что также вполне надежно отличает эти минералы от окисленных и ожелезненных. Положительная корреляция калия с кремнием, характерная для МГГ в целом, сохраняется и для минералов из терригенно-кварцевых формаций. В последних проявляется отрицательная связь магния с двухвалентным железом, обязанная, очевидно, изоморфному замещению $Fe^{3+} Fe^{2+} \rightarrow MgAl$, нехарактерному для МГГ в целом.

В группе терригенно-карбонатных формаций МГГ без дефицита калия (см. табл. 3.16) отличаются более высоким, по сравнению с глауконитом из других типов формаций, содержанием магния, суммы октаэдрических катионов (см. табл. 3.13) и содержанием Fe^{3+} , однако оба элемента имеют высокие стандартные отклонения, что свидетельствует о неустойчивости цифр среднего содержания, о чем подробнее будет сказано в характеристике формационных типов. Для минералов терригенно-карбонатных формаций характерен также высокий (0,63) положительный коэффициент корреляции калия с кремнием, характерный для собственно МГГ в отличие от смешанослойных глауконит-монтмориллонитовых минералов.

Подводя итог сравнению МГГ из терригенных и терригенно-карбонатных формаций, можно отметить, что: 1) специфика минералов более четко устанавливается на разновидностях без дефицита калия, т. е. собственно минералах группы глауконита; 2) в формациях разного состава МГГ различаются повышенными содержаниями разных катионов: в терригенно-кварцевых — Fe^{3+} , в терригенно-глинистых — Al и в терригенно-карбонатных — Mg; 3) минералы формаций разного состава различаются также коэффициентами корреляции (величиной и знаком) катионов: в минералах терригенно-кварцевых формаций наиболее четко проявляется отрицательная корреляция алюминия с трех- и двухвалентным железом (особенно с первым, см. табл. 3.14), терригенно-глинистых формаций — отрицательная корреляция трехвалентного железа с кремнием и алюминием (см. табл. 3.15), а в минералах терригенно-карбонатных формаций — отрицательная корреляция трехвалентного железа с двухвалентным октаэдрическими катионами — железом и магнием (см. табл. 3.16).

§ 4. ФОРМАЛЬНЫЕ ПРИЗНАКИ ЗЕРЕН ГЛАУКОНИТА И ИХ ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Морфология зерен сыграла решающее значение в развитии всего разнообразия генетических гипотез глауконита, и проблемы, затронутые десятки лет тому назад, продолжают волновать исследователей и в наши дни. Не ставя перед собой цель окончательного решения всех задач, связанных с изучением морфологии, проанализируем новый фактический материал, полученный в разных странах за последние 20—40 лет, и сопоставим с ним наши данные.

Все формы выделения глауконита можно подразделить на 5 типов: 1) зерна, или микроконкреции, «глауконита»; 2) зерна, или микроконкреции, с включениями инородного материала (размером от нескольких микрон до сотых и десятых долей миллиметра); 3) тонкодисперсная цементная масса глауконита обычно с примесью других минералов; 4) псевдоморфозы по другим минералам, чаще всего по биотиту и кремневым скелетным остаткам фауны; 5) выполнение пор, трещин и полостей внутри зерен других минералов или скелетов фауны. Наиболее детально изучены два первых типа форм выделений, меньше третий — пятый, причем три последние наиболее четко устанавливаются в тех случаях, когда с ними ассоциируются зерна, или микроконкреции, глауконита. Основная причина их слабой изученности кроется в том, что до сих пор методически окончательно не решен вопрос о выделении тонкодисперсных минералов из смеси, особенно если они составляют ничтожную долю такой смеси, что затрудняет их аналитические исследования.

Большие трудности вызывает трактовка генезиса тонкодисперсных минералов, и в частности глауконита. Многие исследователи безоговорочно высказывают мнение об аутигенном образовании тонкодисперсного глауконита, хотя сам по себе факт его присутствия не может быть аргументом в пользу аутигенного происхождения. Будучи довольно мягким, глауконит сравнительно легко подвергается абразии при перемыве зерен, при этом, как показали экспериментальные исследования по истиранию глауконита (Wermund, 1964), основная часть истертого материала имеет размерность пелитовых частиц, меньшая — алевритовых (~ 0,063 мм). Поскольку, по мнению подавляющего большинства исследователей, глауконит обычно несет признаки перемыва, хотя бы местного, постольку изучение тонкодисперсного глауконита с точки зрения возможного терригенного его происхождения заслуживает самого пристального внимания. Образование тонкодисперсного глауконита может быть связано также с пептизацией его зерен при выветривании (Казаков, 1938), а также, очевидно, при промывке глауконитоносных пород пресными поверхностными водами, аналогично тому, что хорошо известно из практики использования глауконита для водоумягчения (Желонкин, 1938). Скопления тонкодисперсного глауконита (пятна, жилки, линзочки) обычно имеют небольшие размеры и очень слабо исследованы минералогически.

Несмотря на многочисленные указания в литературе о находках в осадочных толщах зерен глауконита, исследование их морфологии как с формальной (описательной) стороны, так и с точки зрения генетических выводов проведено недостаточно полно. В тех случаях, когда концентрации глауконита невелики, глауконит только отмечается, по, как правило, не исследуется ни морфология зерен, ни их минеральный состав.

Приведенные в литературе (Ross, 1926; Казаков, 1938, 1957; Формозова, 1949; Лазаренко, 1958, 1956_{1,2}; Горбунова, 1950_{1,2}, 1961; Light, 1952; Triplehorn, 1966; Николаева, Сенин, Голубова, 1971; Николаева, Ковалева, Сухаренко, 1971; и др.) классификации и описания зерен глауконита позволяют различать ряд признаков, которые могут иметь генетическую трактовку; форма, характер поверхности, внутреннее строение и твердость. Форма зерен бывает правильная (округлая, овальная и почти сферическая) и неправильная (лопастная, каплевидная, полуугловатая и угловатая). Поверхность зерен различается: 1) по блеску: матовая и со стекляншим блеском, или глянцевиная; 2) по структурным особенностям: с глубокими зубчатыми трещинами, как бы расклинивающими зерна на лопасти; с тонкими волосовидными трещинами, расположенными на поверхности зерна; ровная, гладкая и бугорчатая (крупнобугорчатая, или почковидная, когда зерно как бы состоит из 3—4 долей; и мелкобугорчатая, или мозговидная, когда оно состоит из мелких округлых комочков или микроглобуль). По внутреннему строению зерна разделяются на микроагрегатные, поликристаллические (вермикулитоподобные, червеобразные,

или «аккордеонные») и пластинчатые (слодоподобные). Особенности формы и внутреннего строения зерен можно видеть на фототаблицах (см. Приложение 1, фото 1—16).

Различаются зерна нормальной и пониженной твердости. Резко пониженная твердость (такие зерна очень хрупкие и легко превращаются в порошок) первично плотного сложения зерен свидетельствует о химическом изменении минерала; для пористых микроконкреций она первична.

Зерна правильной формы (округлой, овальной, сферической) довольно широко распространены в природе. Они преобладают в скоплениях аутигенных образований, но составляют значительный процент среди аллотигенных и нередко — среди терригенных, особенно если перенос зерен происходит в морской воде. Для уточнения генезиса учитывается соотношение размеров округлых зерен глауконита и частиц терригенного материала: диаметр аутигенных зерен глауконита больше частиц терригенных минералов — кварца, полевого шпата и т. п. (Формозова, 1949; Горбунова, 1950_{1,2}, 1961; Light, 1952; Owens, Minard, 1960; Adams, 1963; Lebour, 1964; Triplehorn, 1966). Для обеих генетических разновидностей характерна матовая, или шероховатая, а также гладкая, иногда глянцевитая поверхность. Происхождение поверхности обусловлено разными причинами: в аутигенных — гладкая поверхность связана с усыхающими коллоидами. Коллоидные пленки в определенных случаях могут возникнуть и на поверхности терригенных зерен, но имеют состав, отличный от глауконита; чаще всего на терригенных (и аллотигенных) зернах располагается корочка гидроокислов железа. Шероховатая поверхность может быть как первичной, так и вторичной; в последнем случае она обычно обусловлена растворением (фото 15) чешуек глауконита либо неравномерным развитием псевдоморфоз мелкокристаллического карбоната (фото 10—11), пирита и других минералов по глаукониту. Аутигенные зерна с шероховатой поверхностью имеют нормальную для глауконита твердость, у зерен, частично растворенных, твердость снижается.

Аналогичные проблемы диагностики генетических разновидностей возникают при анализе зерен неправильной формы — лопастной, каплевидной, полуугловатой. Последние образуются в результате пластической деформации зерен еще на стадии диагенеза. В дальнейшем они испытывают такие же преобразования, как и зерна правильной формы. Угловатые обломки их появляются обычно при механическом разрушении зерен всех типов в процессе перемыва осадка или породы. Однако угловатые обломки — реликты — могут также возникать в результате химического преобразования зерен — растворения или замещения их другими минералами (фото 4, 10, 11).

Наиболее дискуссионным остается вопрос о происхождении лопастной формы зерен, рассеченных глубокими трещинами с зубчатыми краями (фото 1—3, 13). Одни исследователи рассматривают трещины в качестве признака дегидратации коллоидов, из которых образуется глауконит (Лазаренко, 1958, 1956_{1,2}; Формозова, 1949), другие — как трещины, возникающие в результате разбухания минерала при гидратации (Pratt, 1962; Norris, 1964). М. Лайт (Light, 1952), наблюдая в терригенных глауконитах сочетание лопастных зерен во фракции крупнее 0,124 мм, а угловатых — в более мелкозернистой, пришел к выводу, что лопастные формы, как и угловатые, являются вторичными и характерны для терригенной разновидности, зерна округлой формы без трещин — первичными. Против терригенного происхождения глауконита формации Горперстоун возражает Дж. К. Адамс (Adams, 1963) на том основании, что в этой формации песчинки кварца значительно уступают глаукониту по размерам: при высокой концентрации глауконита (до 90% псаммитовой фракции) это скорее может быть истолковано в пользу его аутигенного происхождения. К аналогичному выводу о генезисе глауконитов Нью Джерси пришла ранее Л. Н. Формозова (1949), указав на их почти полную аналогию с

глауконитами Кызыл-Сая. Аргументы авторов, доказывающих нахождение в этих двух районах глауконита на месте своего образования, вполне убедительны. Однако глаукониты несут следы перемыва, на что указывают постоянно присутствующие обломки зерен. Авторы же считали, что образование глауконита происходило в подвижной придонной воде, а не в осадке, и с этих позиций иной генетической гипотезы не могло возникнуть. Фактически исследователи доказывали, что среда перемыва и разрушения осадка являлась средой образования глауконита. Кроме того, эти авторы безоговорочно принимали неизменность аутигенного глауконита в толще осадка и осадочных пород. Оба эти положения, как доказывается во многих работах (см. также гл. 2 и § 7 настоящей главы), не соответствуют действительности. А поскольку перемыв глауконита мог происходить только в среде, отличающейся по физико-химическим условиям от среды его образования в осадке на стадии диагенеза, постольку химическое изменение аутигенных образований и в первую очередь их гидратация не исключается, в связи с чем не исключается и образование глубоких трещин растяжения.

Аллохтонные залежи глауконита (аллотигенного) детально изучены И. А. Шамраем (1954, 1955), который установил их широкое распространение в палеогеновых отложениях Поволжья, нижнего течения Дона и на севере Донбаса. Глауконит в залежах отличается наиболее крупными (среди палеогеновых отложений района) размерами, округлой и лопастной формой и присутствием обломков зерен. С глауконитом ассоциируется наиболее крупнозернистый (по сравнению с выше- и нижележащими отложениями) терригенный материал. Все эти признаки отчетливо устанавливаются и для глауконитов формации Горнерстоун, Нью Джерси, и нижнего глауконитового горизонта Кызыл-Сая. Образование лопастной формы зерен в связи с перемывом осадка в среде, неблагоприятной для сохранения глауконита, для всех трех указанных районов вполне допустимо, как и в других глауконитоносных отложениях.

Особенности аллотигенных глауконитов, подвергшихся аналогичному изменению, описали Е. К. Лазаренко (1958), А. И. Шайнюк (1958).

Следует обратить внимание еще на одну особенность развития глубоких трещин на зернах глауконита и в связи с этим — их лопастную форму: трещины характерны для мезозойских и кайнозойских минералов, но практически отсутствуют в неизмененных нижнепалеозойских и докембрийских (ср. фото 1 с фото 6—9, а также фото 13, а с фото 13, б). Далеко не всегда трещины рассекают зерна в молодых отложениях (фото 1). Обычно зерна без трещин имеют предельно высокие содержания калия и отвечают по составу глаукониту. Такие зерна отмечаются в донных осадках океана (Николаева, Сенин, Голубова, 1971), и присутствуют в осадочных породах всех возрастов (см. гл. 3, § 1). В упомянутой выше формации Горнерстоун (палеоген) наиболее крупные зерна глауконита, почти не имеющие трещин, отличаются самым высоким содержанием калия (Owens, Minard, 1960). Таких примеров можно привести множество. Поэтому отсутствие трещин в нижнепалеозойских и докембрийских глауконитах, которые также отличаются высоким содержанием калия, может свидетельствовать о том, что трещины в древних глауконитах обычно и не возникали. Следовательно, такие трещины не являются обязательным признаком аутигенных глауконитов; в большинстве случаев они не могут считаться трещинами синерезиса первичных коллоидов, из которых образуется глауконит. Остается принять, что глубокие трещины возникают в результате изменения, когда зерна попадают при перемыве отложений в неблагоприятную для их сохранения среду, преимущественно в мезозойских и кайнозойских отложениях. Причина возрастного контроля процесса развития трещин кроется в чертах различия физико-химических условий среды диагенеза и седиментации, о чем подробнее будет сказано в специальном разделе главы.

Наряду с округлой и почти сферической формой микроконкреции без трещин часто обладают уплощенной, овальной и эллипсоидальной формами. Не исключено, что уплощенная их форма, как и конкреций вообще (Македонов, 1966), определяется ростом в стратифицированном (сложном) осадке, тогда как округлая характерна для однородных (неслоистых) отложений.

Другим не менее дискуссионным, чем происхождение трещин и лопастной формы зерен, является вопрос о происхождении вермикулитоподобных (червеобразных, «аккордеонных») и пластинчатых слюдоподобных частиц глауконита. Гипотеза «глауконитизации» биотита возникла почти сорок лет тому назад (Gallagher, 1935^{1,2}, 1939), однако, кроме некоторого сходства формы зерен обломочных слюд и глауконита, других аргументов у сторонников этой гипотезы не появилось, хотя указания на псевдоморфозы глауконита преимущественно по биотиту в литературе встречаются постоянно (Пахуцкий, Лазаренко, Феношина, 1961; Triplehorn, 1966; Tappet, Fanning, 1968).

В 1949 г., критически рассмотрев аргументацию В. Галлиером гипотезы «глауконитизации» биотита, Л. Н. Формозова пришла к выводу, что эти аргументы не бесспорны и могут толковаться иначе: 1) глауконит образуется в зоне осадков, куда чешуйки биотита уже не заносятся и 2) дебаэграмма «глауконитизированного» биотита отвечает скорее нонтрониту или вермикулиту, но не глаукониту. Превращение биотита в гидробиотит и вермикулит—процесс настолько хорошо изученный, что вошел в классику геологической литературы.

Что же касается перехода биотита в глауконит, то основным аргументом в пользу такого преобразования остается чисто внешнее сходство вермикулитоподобных зерен глауконита и измененного биотита.

Рассмотрим литературные данные. Рентгеновские исследования 9 вермикулитоподобных зерен и 8 лопастных из одного образца (Tappet, Fanning, 1968) показали, что рентгенограммы отдельных зерен тождественны и очень сходны с рентгенограммой глауконита. А. В. Казаков (1957), Л. И. Горбунова (1961) и У. И. Феношина (1961₂) проследили взаимопереходы в зернах от участков микроагрегатных к пластинчатым, слюдоподобным и на этом основании сделали вывод, что указанные разновидности отражают различную степень раскристаллизации минерала. К. Росс (Ross, 1926) считал, что слюдоподобные зерна можно встретить в каждом, без исключения, образце, нужно только иметь в виду, что концентрация таких зерен невелика. Происхождение пластинчатых зерен К. Росс не связывал с трансформацией биотита, относя их к самым типичным глауконитам, пригодным к тому же для оптических исследований. В слюдоподобных глауконитах наблюдались включения зерен кварца, совершенно аналогичные по форме и размеру частицам этого минерала в микроконкрециях с микроагрегатным строением и рассеянным в массе породы (Pryor, 1975). З. В. Бородаевской (1975) слюдоподобные зерна глауконита встречены в нижнеордовикских отложениях бассейна р. Подкаменная Тунгуска (фото 7), причем в нижнем по наслоению пласте известняка отмечаются глобулы как с микроагрегатной, так и слюдоподобной раскристаллизацией, а в лежащем выше песчанике микрозернистые глобулы ассоциируются с отдельными слюдоподобными чешуйками расслоившихся при перемыве глобуль. Химический анализ чешуйчатого и микрозернистого глауконита из песчаника оказался тождественным (табл. 3.17) в пределах точности анализа, небольшие различия в содержании трехвалентного железа связаны, очевидно, с перемывом глауконита.

Таким образом, не исключая вероятности псевдоморфного развития глауконита по биотиту и флюопиту, следует подчеркнуть, что основная масса пластинчатого и вермикулитоподобного глауконита образуется таким же способом, как и зерна с микроагрегатным строением; присутствие

Химический состав глобулярного и пластинчатого глауконита из нижнеордовикских отложений (бассейн Подкаменной Тунгуски)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Сумма
Микроагрегатный . . .	46,25	0,42	13,74	10,24	3,33	4,10	0,10	0,10	7,36	0,09	5,71	1,25	100,14
Слюдоподобный . . .	45,85	0,60	15,02	11,37	1,18	4,74	0,11	0,10	7,60	0,09	5,35	0,90	99,67

тех и других в одном слое (зерне и т. п.) свидетельствует о различной степени раскристаллизации аутигенного минерала.

В практику изучения внутреннего строения зерен глауконита, формы и размеров его микрокристаллов (или иначе — кристаллитов) вошел электронный микроскоп, вначале просвечивающий (Грицаенко и др., 1969; Горбунова, 1961; Лосиевская, 1964; Burst, 1958₁; Behne, Müller, 1954; Pfefferkorn e. a., 1956; Bentor, Kastner, 1965; Цымбалникова и др., 1973; Каменева, 1975), а в настоящее время — сканирующий (фото 13, 16). С помощью электронограмм рассчитываются параметры элементарной ячейки глауконитов, по которым эти минералы диагностируются в группе диоктаэдрических однослойных слюд (Лосиевская, 1964). Устанавливаются различия морфологии кристаллитов глауконита в зависимости от содержания калия: от хлопьевидных и изометричных чешуек в низкокалийевых до таблитчатых и удлиненных планкообразных в высококалийевых минералах (Burst, 1958; Цымбалникова и др., 1973). Глаукониты с содержанием калия 8% и более, независимо от состава тетраэдрических и октаэдрических слоев обнаруживают одни и те же формы частиц (Каменева, 1975): во всех образцах преобладают планкообразные частицы с отношением длины к ширине примерно 4 : 1 и таблички, часто ограниченные, длина которых почти равна их ширине. Кроме того, в небольшом количестве присутствуют бесформенные хлопьевидные частицы. Форма и размер частиц не зависят от возраста минерала, что свидетельствует о том, что глаукониты хорошо сохраняют форму частиц как на стадии начального, так и глубокого катагенеза и не подвержены заметной перекристаллизации. Картины декорирования скола зерна глауконита показывают, что глаукониты с высоким содержанием калия являются, по-видимому, мономинеральными. В глауконитах обнаружены крупные поры, почти такие же, как в цеолитах.

Ультратонкие срезы устанавливают в зернах глауконита концентрическое и радиальное расположение частиц (Innenstruktur., 1958), что подтверждается и нашими данными при изучении зерен в сканирующем электронном микроскопе (фото 13, 16). Эта особенность внутреннего строения глобуль глауконита роднит их с силикатными оолитами, сферолитами и ооидами и подтверждает их конкреционную природу. Очевидно, общая природа всех названных форм выделения минералов обуславливает их близкие размеры (обычно 0,3—0,5 мм, редко 1—2 мм), позволяющие выделять их в группу микроконкреций. В литературе имеются указания на максимальный размер микроконкреций глауконита 5 мм.

Рассмотренные особенности зерен глауконитов позволяют различать четыре группы признаков, отражающих разные стадии их существования: 1) диагенетическое образование, 2) перемыв на месте образования, 3) транспортировка; 4) химические изменения при перемыве, транспортировке, а также на стадиях диагенеза в первичном и вторичном залегании, на стадиях катагенеза и гипергенеза. Условия диагенетического образования распознаются по форме, размерам и внутреннему строению микроконкреций, которые зависят от скорости и равномерности перераспределения

растворенных компонентов в редукционной зоне осадка. Надежно они устанавливаются при отсутствии признаков трех других процессов (т. е. механического перемыва и транспортировки, вторичного изменения химического состава), что в природе бывает крайне редко потому, что глауконит образуется в самой нестабильной зоне моря — на мелководье.

Перемыв на месте ведет к увеличению концентрации глауконита, изменению первичной структуры осадка (породы) и нарушению цельности зерен (трещины, обломки). Такие же изменения структуры осадка и цельности зерен происходят при транспортировке с образованием терригенных отложений глауконита, но при этом концентрация последнего резко уменьшается (обычно не превышает 1—2%) по сравнению с таковой первичного осадка. На возможность химического изменения глауконита указывают признаки механических нарушений зерен и изменение твердости, однако окончательно это выясняется сравнением химического состава первичных аутигенных неизмененных и измененных (аутигенных, аллотигенных и терригенных) зерен минералов группы глауконита.

§ 5. ГЛАУКОНИТ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОКЕАНА

Изучение закономерностей распространения и условий образования глауконита в донных осадках океана имеет большое методологическое значение, поскольку на его основе базируются генетические гипотезы, в создании которых методу актуализма принадлежит решающая роль. Исторически сложилось так, что все генетические гипотезы (органогенного, хемогенного, в том числе гальмиролитического и метасоматического происхождения глауконита, о чем подробнее будет сказано в § 8 настоящей главы) зародились у океанологов либо у геологов, изучавших современные морские осадки. В настоящее время исследование океана усиленно развивается и новый материал, в том числе по геологии глауко-

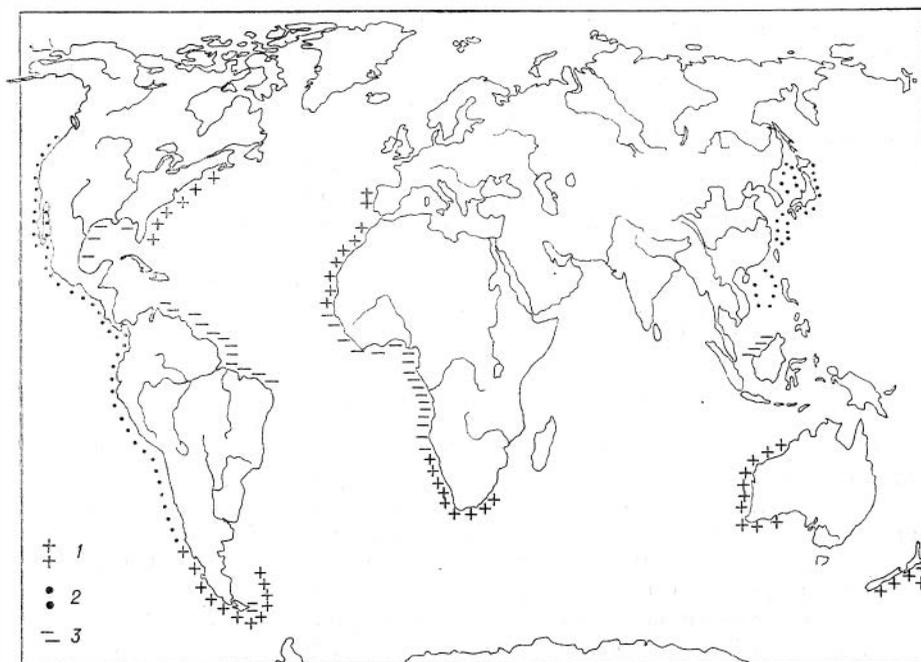


Рис. 3.6. Распределение микроконкреционных силикатов в донных осадках океана. 1—2 — глауконит в формациях карбонатно (?)-терригенно-кварцевых (1) и вулканогенно-терригенных кремнистоглинистых (2); 3 — шамозит-глауконит.

ниносных осадков, позволяет существенно уточнить сложившиеся представления о так называемых современных глауконитах.

Глауконит в донных осадках океана приурочен к двум группам формаций: (карбонатно?)-терригенно-кварцевым и терригенно-вулканогенным кремнисто-глинистым, которые тяготеют к погруженным частям континентальных платформ и кайнозойским геосинклинальным системам соответственно. Формации первой группы слагаются глауконитоносными терригенными и терригенно-карбонатными (биогенными) осадками шельфов и континентальных склонов; формации второй группы — глауконитоносными кремнисто-терригенно-глинистыми и кремнисто-пирокласто-терригенно-глинистыми осадками шельфа и континентального склона. Глауконитоносные формации первой группы распространены на шельфе Западной, Южной и Восточной Африки, атлантическом шельфе Северной Америки и Испании, западном и южном шельфах Австралии, на шельфе Новой Зеландии и Фольклендско-Патагонском шельфе. Глауконитоносные формации второй группы тяготеют к краевым частям Тихого океана: континентальному склону западной окраины Северной и Южной Америки, котловинам Японского и Восточно-Китайского морей, Северо-Западной впадине Тихого океана (рис. 3.6).

Карбонатно(?)-терригенно-кварцевые формации глауконитоносные

На шельфе Юго-Западной Африки (рис. 3.7) формацию слагают кварцевые и полевошпатово-кварцевые пески и алевриты и терригенные, терригенно-биогенные и биогенные (фораминиферовые) илы с копролитами и местами с зернами фосфорита (Авилов, Гершанович, 1967; Сенин, 1968, 1970; Емельянов, Сенин, 1969; Fuller, Lloyd, 1964; Hoyt *et al.*, 1969; Lloyd, Fuller, 1965; Николаева, Сенин, Голубова, 1971; Scibold, Hinz, 1974). Пески и алевриты распространены как на внутреннем, так и на внешнем шельфе, терригенно-биогенные илы — преимущественно на внешнем шельфе. На внутреннем шельфе до глубины 100—150 м в составе песков резко преобладает кварц. Илистые осадки терригенные отмечаются в самой прибрежной зоне — в устье р. Кунене, а в заливе Уолфиш-Бей — терригенно-биогенные диатомовые высококремнистые (до 50% аморфного SiO_2) илы с высоким содержанием органического вещества (до 14%) и зернами фосфата. Однако и другие осадки на шельфе характеризуются относительно высоким содержанием органического углерода (2—4%). Среди глинистых минералов распространены (в порядке убывания) каолинит, иллит, монтмориллонит и смешанослойные иллит-монтмориллонитовые минералы.

Кварцевые глауконитоносные пески характеризуются крупными размерами зерен ($Md=0,28$ мм) и совершенной отсортированностью, чем отличаются от современных относительно более мелководных (прибрежных, дельтовых) и относительно более глубоководных (окраины внешнего шельфа и континентального склона) терригенных осадков. Кварцевые (глауконитоносные в том числе) пески тяготеют к зоне минимальной скорости накопления третичных осадков и практически нулевой — для современных (Scibold, Hinz, 1974). Это может указывать на реликтовое происхождение песков, о широком распространении которых на шельфах океана указывал К. Эмери (Emery, 1969), и, поскольку глаукониты в таких песках несут признаки вторичного изменения, они не могут считаться современными.

Глауконит распространен на шельфе неравномерно, — от единичных зерен до 10—90% по весу в терригенных осадках и до 10—40% — в терригенно-биогенных карбонатных, преимущественно на глубинах 125—420 м, реже от 4,5 м.

Гранулометрический анализ зерен глауконита (Lloyd, Fuller, 1965) подтверждает их вторичную концентрацию в прибрежной зоне, образовав-

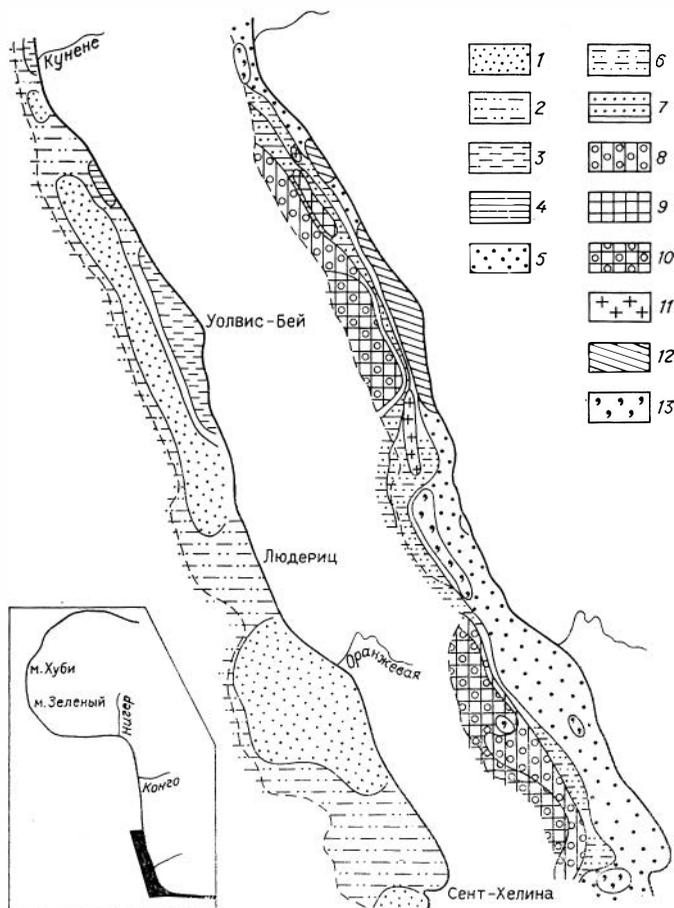


Рис. 3.7. Донные осадки шельфа Юго-Западной Африки (составил Ю. М. Сенин).

Гранулометрический состав осадков: 1 — мелкие пески; 2 — крупные алевроиты; 3 — илы мелкоалевритовые; 4 — илы пелитовые. Вещественно-генетические типы осадков: 5 — терригенные (менее 10% CaCO_3); 6 — терригенные слабоизвестковистые (10—30% CaCO_3); 7 — терригенно-биогенные известковистые (30—50% CaCO_3); 8 — биогенные фораминиферовые известковистые (50—70% CaCO_3); 9 — биогенные раковинно-обломочные известковистые (50—70% CaCO_3); 10 — биогенные фораминиферовые сильноизвестковистые (более 70% CaCO_3); 11 — хемогенно-диагенетические фосфатные (более 10% P_2O_5); 12 — биогенные диатомовые, слабоскремнистые и кремнистые; 13 — хемогенно-диагенетические глауконитовые (более 10% глауконита).

шуются в результате перемыва первичных глауконитоносных осадков. Единичные цифры калий-аргонового возраста 0,5 млн. лет, установленные для измененного глауконита (устное сообщение Л. В. Фирсова), могут соответствовать верхней границе возрастного диапазона образования глауконита в шельфовых осадках. Таким образом, фактически возраст глауконита остается невыясненным. Присутствие древних реликтовых глауконитов в современных осадках не исключается также в связи с многочисленными выходами на шельфе и прилегающей суше Юго-Западной Африки миоценовых, палеогеновых и меловых глауконитоносных отложений. В районе, где зерна глауконита ассоциируются с терригенно-биогенными фораминиферовыми илами, почти отсутствуют зерна в виде слепков внутренних полостей раковин фораминифер, столь обычные для других районов развития фораминиферовых донных осадков. В основном раковины в осадках имеют хорошую сохранность и не содержат внутри глауконит. Редкие раковины, несущие в своих полостях глауконит, сильно раство-

рены и разрушены, что, наряду с признаками вторичных изменений зерен глауконита, является аргументом в пользу его реликтового происхождения, как и вмещающих его осадков.

В шельфовых осадках протекают процессы современного фосфато- и копролитобразования (Батулин, 1975; и др.), интенсивность которых пропорциональна содержанию $C_{орг}$. Фосфаты облекают корочками зерна глауконита или заполняют трещины, а копролиты включают зерна глауконита. Таким образом, по соотношению агрегатов фосфата и копролита с глауконитом можно считать, что глауконит является более ранним образованием, и это косвенно может свидетельствовать в пользу реликтового происхождения глауконита. Разновозрастностью глауконитов и фосфатов (современное образование последних не вызывает сомнений) можно, очевидно, объяснить и пространственное расхождение концентраций этих минералов.

По внешним признакам (фото 1) и кристаллохимическим особенностям различаются три типа зерен глауконита (Николаева, Сенин, Голубова, 1971): 1) черные и зеленовато-черные гладкие с глянцевитой поверхностью, довольно правильной ооидной формы или ооидов со следами пластической деформации, с редкими трещинами (так называемыми трещинами синерезиса) на поверхности; на зернах отмечаются корочки фосфата кальция; 2) зеленые зерна округлые и угловатые, с матовой поверхностью, неравномерно окрашенные, нередко осветленные с поверхности; 3) коричневатозеленые и коричневые округлые и угловатые, неравномерно окрашенные, с одиночными глубокими либо с сеткой тонких трещин на поверхности; поверхность зерен матовая, часто шероховатая, у коричневых интенсивно ожелезненных зерен — шероховатая и глянцевитая.

Под микроскопом зерна черного цвета имеют однородную темно-зеленую окраску; зеленые, коричневатозеленые и коричневые зерна окрашены неравномерно, пятнисто и различной интенсивности цвета. Форма их округлая и угловатая, причем обломки имеют обычно более светлую окраску.

Ожелезнение (коричневые зерна) происходит неравномерно: от отдельных пятен на поверхности до практически полных псевдоморфоз гидроокислов железа по глаукониту, реликты которого, как и реликты других ожелезненных силикатов, распознаются по ИК-спектрам (Николаева, Сенин, Голубова, 1971).

Зерна первого типа распространены на широте г. Людерич (26° ю. ш.) и южнее, до бухты Сент-Хелина (33° ю. ш.) и банки Агульяс, на глубинах 3,5—450 м; с глубиной относительное содержание черно-зеленых зерен возрастает, а черных — убывает.

Зерна второго и третьего типов встречены к северу от г. Людерич, вблизи устья р. Кунене: непосредственно к западу и югу от конуса выноса этой реки, а также вблизи банки Агульяс, причем в последнем районе — как в рыхлых осадках (в смеси с зернами черного цвета), так и в обломках сцементированных более древних (третичного и возможно мелового возраста) известняков.

На атлантическом шельфе Северной Америки глауконитоносные осадки (рис. 3.8) имеют сходный состав (Emeru, 1965; Bell, Goodell, 1967): терригенные кварцевые с примесью полевого шпата пески — реликтовые, по мнению К. Эмери, и терригенно-биогенные фораминиферовые — современные. Первые лежат на глубинах от 20—80 до 140 м при мощности до 60 м; они содержат прослой известняка и обломков раковин. Биогенные фораминиферовые пески являются относительно более глубоководными, а также относительно более мелководными. Реликтовые терригенные пески имеют более грубозернистый гранулометрический состав по сравнению с песками современными, терригенно-биогенными, поскольку фиксируют, по мнению К. Эмери (Emeru, 1965), положение древней береговой линии в период последнего оледенения.

Глауконит ассоциируется с терригенными и терригенно-биогенными песками на глубинах от нескольких десятков до нескольких сот метров. На внешнем шельфе, главным образом на глубинах 200—500 м в глауконитоносных осадках отмечаются коричневые конкреции фосфорита до 8 см в диаметре, особенно многочисленные с приближением к Флориде. К востоку от Флориды они погружаются к плато Блейк. Имеются сведения о третичном возрасте фосфоритовых конкреций в осадках, близком возрасту фосфоритов Флориды.

Выходы третичных и меловых отложений, в том числе глауконитоносных, на шельфе весьма многочисленны: на северо-востоке Ньюфаундленда, на Большой банке, в заливе Святого Лауренсия, у Новой Шотландии, банки Джорджия, Нью-Джерсеп, Флориды, в заливе Гаттерас, на плато Блэйк (Sheidan, 1974). Эти отложения выходят на положительных структурах, подвергающихся размыву, и составляют компоненты третичных и меловых пород в рыхлые донные осадки. Одним из таких компонентов является глауконит, зерна которого, как и на шельфе Западной Африки, несут многочисленные признаки вторичных изменений: ожелезнения, гидратации, а также перемыва зерен с раскалыванием их на части (обломки).

Д. Л. Белл и Х. Г. Гуделл (Bell, Goodell, 1967) изучали глауконит из фораминиферовых илов этого района шельфа. Осадок представляет собой коричневый глинистый фораминиферовый ил с примесью среднезернистых песчинок кварца, угловатых и полуокатанных. Глинистая фракция осадков на юге состоит из монтмориллонита и иллита с небольшим количеством каолинита (Biscaye, 1964), а на севере шельфа — из монтмориллонита с большей примесью иллита, иллит-монтмориллонитовых смешанослойных минералов (в умеренном количестве) с небольшим количеством каолинита и хлорита (Murraу, Sayyab, 1955). Эти глинистые минералы связаны с реликтовыми осадками (Goodell, 1967). В современных фораминиферовых илах на краю шельфа и континентальном склоне преобладают монтмориллонит с небольшой примесью хлорита. К северу количество монтмориллонита уменьшается, но увеличивается количество смешанослойных монтмориллонит-иллитовых или монтмориллонит-хлоритовых минералов с небольшой примесью хлорита.

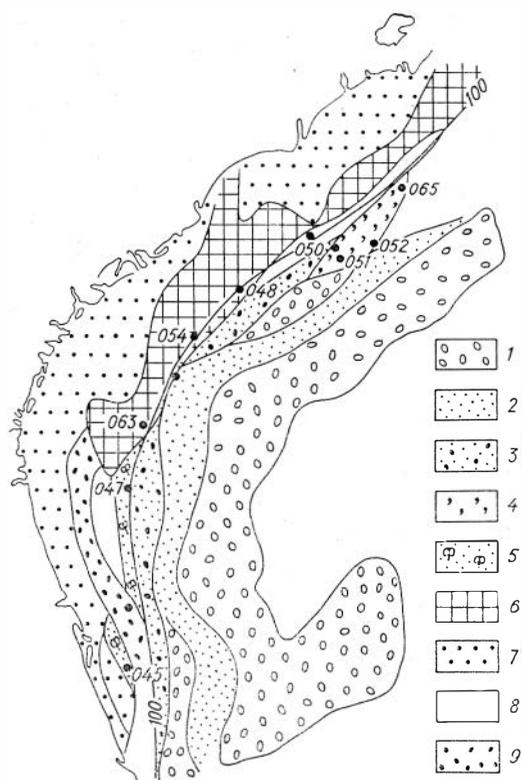


Рис. 3.8. Донные осадки атлантического шельфа США (по Bell, 1966).

Песок: 1 — фораминиферовый с остатками птеропод; 2 — фораминиферовый гравелитистый с микрофауной, птероподами, обломками мшанок, примесью кварца и фосфоритов; 3 — фораминиферовый илистый слабо сортированный; 4 — глауконитовый (10—25% глауконита), хорошо сортированный с раковинами микрофауны; 5 — фораминиферовый с большим количеством ила и глины, с небольшим количеством обломков раковин; 6 — раковинный с кварцем, средне-, крупнозернистый, с небольшим количеством алевролита, глины и фосфатов; 7 — раковинный с кварцем крупнозернистый слабо сортированный; 8 — кварцевый тонко-среднезернистый, с обломками раковин (1—2%); 9 — алевролитовый кварцевый слабо сортированный.

Самые высокие концентрации глауконита приурочены к фораминиферовым илам, которые авторы рассматривают как благоприятную обстановку для его формирования. Цвет глауконита варьирует от светло-зеленого до почти черного. На южной половине района преобладает глауконит от светло- до среднезеленого цвета с небольшим количеством темно-зеленых зерен. Светло-зеленые зерна формировались как внутренние ядра в раковинах микрофауны. Темно-зеленые (до черных) зерна имеют овальную форму, что, по мнению авторов, указывает на возможность механического окатывания при транспортировке или длительном обнажении на морском дне. Количество черных зерен увеличивается от Флориды к Северной Каролине, и здесь наблюдается строгое соответствие между цветом зерен и типом осадка. Большинство светлых и средней интенсивности зеленых зерен приурочено к фораминиферовым илам, тогда как более темно-окрашенные зерна встречаются обычно в реликтовых гравелитах из раковин моллюсков.

На южной половине шельфа светло-зеленые зерна состоят из разбухающего слюдopodobного минерала с примесью каолинита (Ehlmann e. a., 1963) и представляют собой «незрелый» глауконит. Темно-зеленые зерна являются «зрелым» глауконитом и состоят из хорошо окристаллизованного минерала слюдной структуры (с отражением 10 \AA). По данным Д. Л. Белла и Х. Г. Гуделла, светло-зеленые зерна (по тем же образцам) состоят из монтмориллонита со следами хлорита и иллита, а темно-зеленые слагаются иллитом со следами хлорита и иллит-монтмориллонитового смешанослойного минерала.

На севере, вблизи Каролины, светло-зеленые зерна выполняются смешанослойным монтмориллонит-иллитовым минералом с незначительной примесью хлорита; темно-зеленые микроконкреции лучше окристаллизованы и состоят в основном из минерала со слюдной структурой и следами хлорита.

Авторы (Bell, Coodell, 1967) делают вывод, что состав глинистой фракции в фораминиферовых илах почти полностью соответствует составу глинистых минералов в светло-зеленых зернах глауконита. Аутигенность светло-зеленых зерен авторы обосновывают тем, что: 1) светло-зеленые зерна представляют собой ядра раковин фораминифер; 2) высокие концентрации глауконита не встречаются за пределами фораминиферовых илов и 3) состав глинистой фракции осадка и светло-зеленых зерен тождествен.

Выдержанный состав (преобладает иллит с небольшой примесью хлорита) темно-зеленых зерен глауконита на всем протяжении шельфа, отличие их состава от состава вмещающих глинистых осадков, округлая форма и отсутствие на поверхности всяких знаков аутигенного генезиса этих зерен склоняют авторов к выводу, что темно-зеленые зерна происходят из глауконитоносных отложений прилегающей континентальной равнины.

Вернемся к выводу авторов относительно аутигенности светло-зеленых глауконитовых зерен. Поскольку они имеют минеральный состав, идентичный составу глинистой фракции вмещающих осадков, постольку аутигенность минералов, заполняющих раковинки фораминифер, может быть очевидной лишь в случае аутигенного происхождения прежде всего минералов глинистой фракции вмещающих осадков. Однако в подавляющем большинстве случаев глинистые минералы в осадках являются терригенными образованиями, и если они, не претерпев почти никаких изменений, заполняют раковинки фораминифер, когда эти раковинки попадают в осадок, то сам собою напрашивается вывод о том, что природа минералов, заполнивших раковинку, будет та же, что и в глинистой фракции осадков, т. е. они являются терригенными образованиями. Форма светлых зерен в виде слепков фораминифер и тесная приуроченность их к зоне распространения фораминиферовых илов не противоречат этому выводу, а, напротив, хорошо с ним согласуются.

Отличие минерального состава зерен черного цвета от состава глинистых минералов вмещающих осадков говорит в пользу иного, чем терригенных глинистых минералов, способа образования зерен глауконита такого типа, и этот факт сам по себе не отрицает аутигенной природы последнего. Округлая форма зерен и их глянцевитая поверхность скорее соответствуют аутигенной, а не терригенной природе глауконита, а отсутствие на поверхности зерен «всяких знаков аутигенного генезиса» (каковыми авторы считают трещины) может говорить за то, что трещин и не было, иначе по таким трещинам в процессе перемыва они могли бы раскалываться (но никак не стягиваться). Округлая форма, характерная для микроконкреций, глянцевитая поверхность, однородный состав, отличный от состава терригенных глинистых минералов, более всего говорят в пользу аутигенной хомогенной природы зерен черного цвета, а их слюдяная структура вполне отвечает минералу группы глауконита.

В нашем распоряжении было несколько образцов глауконитоносных кварцевых песков северного района шельфа с глубины около 90 м.

По форме в песках различаются зерна овальные (округлые, эллипсоидальные, иногда уплощенные) моноконкреционные с микроагрегатным внутренним строением, реже слюдоподобные, а также зерна полимикробулярные, когда зерно 1—2 мм в поперечнике состоит как бы из слипшихся микроглобуль, размер которых составляет сотые доли миллиметра. Полиглобулярные зерна встречены нами, кроме рассматриваемого района, в осадках экваториальной зоны шельфа Западной Африки. Как на шельфе Америки, так и в указанном районе шельфа Западной Африки такие полиглобулярные микроконкреции состоят из трех минералов: глауконита, хлорита и монтмориллонита, ассоциация которых устанавливается в лагунно-дельтовых отложениях разного возраста (Каплан, Николаева, 1975). На этот факт следует обратить внимание, ибо не исключено, что такая форма зерна характерна именно для осадков экваториальной климатической зоны и что на атлантическом шельфе Северной Америки (особенно в рассматриваемом районе высоких широт) эти зерна будут аллотигенными, принесенными течением Гольфстрим из осадков экваториальной зоны, возможно, Мексиканского залива или района дельты р. Ориноко, в районе которых известны глобулы ожелезненного хлорита и хлорит-глауконит-монтмориллонитового состава.

По окраске различаются четыре типа зерен «глауконита» — черные, черно- и буро-зеленые, зеленые и светло-зеленые. Наиболее светлоокрашенные зерна выполняют ядра фораминифер, иногда на них располагается корочка зеленого глауконита. Раковинки на зернах сильно растворены, истерты и обломаны. Сами зерна имеют шероховатую поверхность с пятнами и точками гидроокислов железа и содержат включения зерен кварца 0,05—0,2 мм в поперечнике. В составе светло-зеленых зерен отмечаются те же минералы, что и в глинистой фракции вмещающих осадков (Bell, Goodell, 1967), при этом преобладает монтмориллонит.

Зеленые зерна представляют собой либо слепки полостей фораминифер, аналогичные светло-зеленым, либо имеют неправильную угловатую форму и состоят из мельчайших комочков тонкодисперсных минералов с алевритовыми зернами кварца; поверхность комочков сглажена и истерта. В порах и трещинах таких зерен наблюдаются налеты гидроокислов железа, которые располагаются иногда в виде колец Лизеганга. На поверхности зерен, обычно в небольших углублениях, прикрепляются мелкие фораминиферки. Зеленые зерна тяготеют к фораминиферовым пескам, несут много черт сходства с зернами светло-зеленого цвета и сформировались аналогично последним из тонкодисперсных минералов осадка, в составе которых отмечаются иллит и монтмориллонит, в процессе перемыва.

Черные и темно-зеленые зерна отмечаются в кварцевых песках, нередко в сростках с кварцевыми песчинками. Можно наблюдать окраски, переходящие от черных и темно-зеленых в зеленые, буровато-зеленые и бу-

ровато-черные, так как многие зерна довольно интенсивно ожелезнены. Наряду с целыми округлыми отмечаются трещиноватые зерна, а также угловатые обломки. Реже они имеют форму слепков полостей раковин фораминифер, однако и в этом случае на их поверхности видны следы перемыва и ожелезнения. Минеральный состав зерен сложный: хлорит, глауконит и монтмориллонит. Таким образом, форма черных и черно-зеленых зерен и их минеральный состав свидетельствуют об их первично-диагенетическом хомогенном образовании (как микроконкреций) в отличие от светло-зеленых зерен, состоящих из смеси терригенных тонкодисперсных минералов, аналогичных по составу глинистой фракции вмещающих осадков. Однако сростки зерен глауконита с кварцем, признаки перемыва в виде угловатых обломков и вторичного изменения их поверхности (трещины, ожелезнение) свидетельствуют в пользу древнего, а не современного происхождения глауконита. Источником могут служить третичные и меловые отложения, многочисленные выходы которых на шельфе указаны Р. Е. Шериданом (Sheridan, 1974). Фактически возраст глауконита в современных осадках атлантического шельфа Северной Америки остается невыясненным, он может быть разным — от мелового до третичного. Признаков современного глауконитообразования не установлено.

Фолклендско-Патагонский шельф изучен (Авилов, Гершанович, 1967; Bell, Goodell, 1967; Urien, Ewing, 1974; настоящие данные) значительно слабее, чем описанные выше шельфы Юго-Западной Африки и Северной Америки, однако черты сходства глауконитоносных осадков всех трех районов проступают вполне отчетливо. Основной тип донных осадков — кварцевые пески (рис. 3.9), в которых к берегу увеличивается содержание полевого шпата. В заливах, лагунах и эстуариях на побережье Южной Америки накапливаются илы. В песках отмечаются линзы и прослои раковинного материала, а местами — мелкие обломки гальки изверженных пород и эффузивов. Пески шельфа являются наиболее грубозернистыми осадками как по сравнению с самыми прибрежными, так и с осадками континентального склона и считаются реликтовыми (Urien, Ewing, 1974), фиксирующими стадии регрессии, связанной с последним оледенением. В осадках отмечаются кости рыб и раковины холодноводной фауны. На северном и южном краях Шотландского хребта (Goodell, 1965) осадки представляют собой гравелитистый глинистый песок. Более глубоководные осадки в западном Шотландском бассейне являются глинистыми илами и глинами, перемежающимися с пятнами фораминиферовых илов.

Однако эта общая схема распределения осадков с глубиной выдерживается не повсеместно, местами она нарушается. Так, на банке Бердвуд

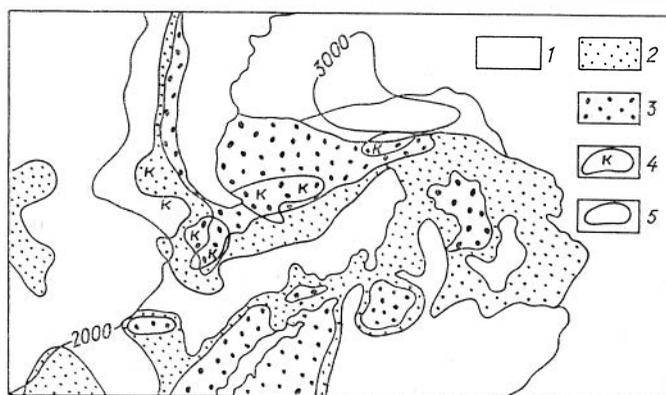


Рис. 3.9. Донные осадки Фолклендско-Патагонского шельфа и прилегающих территорий (по Goodell, 1965).

Содержание песка, %: 1 — менее 10; 2 — от 10 до 50; 3 — более 50; содержание карбоната кальция, %: 4 — более 30; 5 — от 10 до 30.

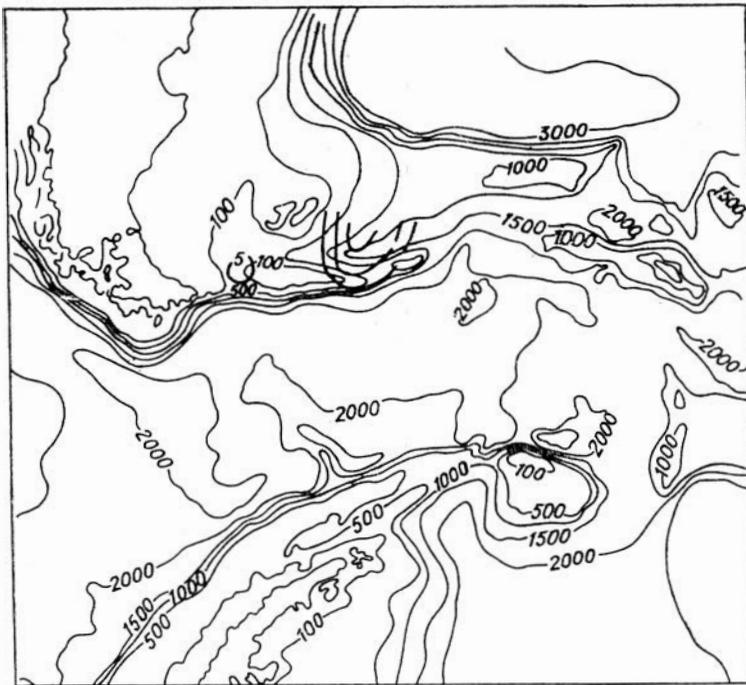


Рис. 3.10. Концентрации глауконита (жирные линии) на Шотландском хребте (по Goodell, 1965). Тонкие линии — изобаты.

фораминиферовые илы отмечаются на глубине 203—260 м, а к востоку от Фолклендских островов на глубине от 400 до 1000—1500 м залегают кварцевые пески, местами с глауконитом и примесью глинистого материала. Пески с ожелезненными зернами кварца, характерными обычно для самых прибрежных фаций, отмечаются на глубинах 145—175 м. В отличие от обычных концентраций глауконита, тяготеющих к банкам, островам и хребтам (Емегу, 1960), самые высокие концентрации глауконита в рассматриваемом районе (рис. 3.10) известны в западной части впадины между Фолклендскими островами и банкой Бердвуд глубже 3500 м. К востоку от Фолклендских островов наиболее высокие концентрации глауконита приурочены к гравелистым глинистым пескам на глубине 1000—1500 м. В осадках Шотландского хребта почти все концентрации глауконита, превышающие 1%, падают на глубины 900—2500 м; к юго-западу от Южной Георгии концентрации глауконита увеличиваются с приближением к острову, но содержания более 3% установлены на глубине более 800 м. Участки с повышенной концентрацией глауконита широко распространены при ограниченной площади отдельных залежей, т. е. распределены пятнисто. И еще одна необычная черта осадков заключается в том, что зерна светло-зеленого и желтого «глауконита» встречаются (на банке Бердвуд) на глубинах около 260 м, что значительно меньше глубины распространения зерен темно-зеленого и черного цвета (в данном районе от 1000 до 3000 м и более), тогда как для других районов Мирового океана и эпиконтинентальных морских бассейнов характерно обратное соотношение цвета зерен по глубине их распространения. Для района в целом наблюдается зональное распределение зерен разной окраски: светло-зеленые и желтые преобладают на банке Бердвуд и к югу от нее, а темно- и черно-зеленые распространены севернее, а именно — к юго-востоку, востоку и северо-востоку от Фолклендских островов на различных глубинах, о чем было сказано выше.

Эти необычные особенности распределения осадков по глубинам являются признаком не современного, а реликтового происхождения глауко-

нита в донных осадках, как и самих осадков, вмещающих глауконит. Реликтовые осадки погружены на глубину, значительно превышающую изменение глубины океана, обусловленную ледниковой регрессией. Объяснить залегание глауконита на такой глубине только изменением уровня Мирового океана невозможно; очевидно, существенную роль в этом сыграл тектонический фактор: положительные движения в районе банки Бердвуд и к югу от нее и погружение между банкой и Фолклендскими островами и к востоку от островов.

Наиболее распространены в глинистой фракции осадков иллит и хлорит с небольшим количеством монтмориллонита, кварца, амфибола (Biscaye, 1964; Goodell, 1965). К востоку от Фолклендских островов монтмориллонит становится преобладающим. Являются ли глинистые минералы реликтовыми или современными терригенными отложениями, остается неясным.

Морфология зерен глауконита (фото 2) и их цвет меняются по площади. В районе Шотландского хребта и на банке Бердвуд светло-зеленые зерна имеют форму ядер-слепков полостей раковин фораминифер (Bell, Goodell, 1967); темно- и черно-зеленые зерна — гладких овальных очертаний с четкими трещинами. Развитие трещин объяснялось в одних случаях усыханием минералообразующих коллоидов, и это признается большинством исследователей, в других — растяжением и разрывом (разбуханием) минерала при гидратации (Pratt, 1962; Norris, 1964). Во впадине между банкой Бердвуд и Фолклендскими островами, т. е. к югу от островов, а также к востоку от них черно- и светло-зеленые зерна имеют одинаковую форму (округлую, овальную) и четкие трещины. Многие черно-зеленые зерна покрываются светло-зеленой или желтой корочкой, либо светло-зеленый цвет приобретают отдельные участки по трещинам и на поверхности зерна, так что окраска становится пятнистой. Более светлая окраска по периферии зерен и нетипичная для глауконита глубина распространения свидетельствуют о вторичной монтмориллонитизации и гидратации глауконита в рассматриваемом районе.

В микроконкрециях глауконита наряду с минералом слюдяной структуры, или собственно глауконитом, отмечается также монтмориллонит, а Д. Л. Белл и Х. Г. Гуделл установили в них примесь хлорита.

Поднятие Чэтэм, расположенное к востоку от Новой Зеландии, формируется тремя банками, на двух из которых осадки, по данным Р. М. Норриша (Norris, 1964), состоят главным образом из раковинного гравия или крупного песка, а на третьей (Reserve Bank) — из глауконитового песка (рис. 3.11), содержание зерен глауконита в котором достигает 50—75% и уменьшается к краям банки. Остальная площадь поднятия покрывается

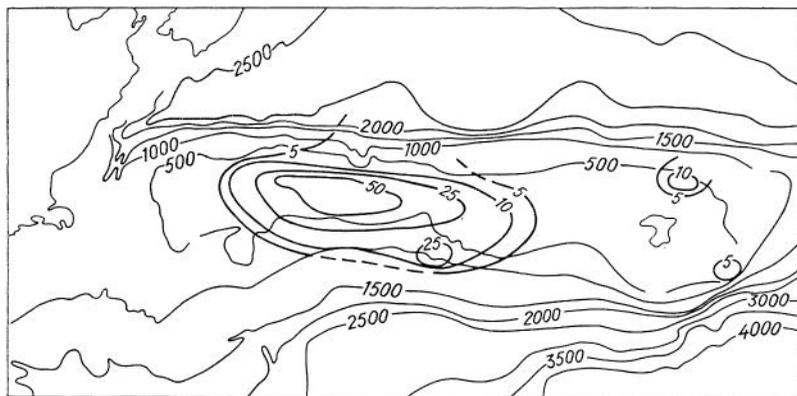


Рис. 3.11. Батиметрия (тонкие линии) и концентрации глауконита (жирные линии) в районе поднятия Чэтэм (по Bell, 1966).

фораминиферовыми илами, которые замещаются илом и глиной на глубине более 450 м. В глинах в изобилии отмечаются скопления копролитов, особенно на склонах поднятия. Скопления зерен глауконита установлены также к востоку от поднятия Чэтэм. Глинистая фракция осадков состоит из иллита, хлорита и монтмориллонита с подчиненным количеством кварца и кальцита.

Основная масса зерен глауконита имеет темно-зеленую до черной окраску и эллипсоидальную форму с хорошо развитым блеском и четкими трещинами на поверхности. Меньше распространены зерна светло-зеленого цвета, форма которых соответствует слепкам внутренних полостей раковин фораминифер. Количество темных зерен увеличивается к вершине поднятия, а светлых — к его краям, к зоне развития фораминиферовых илов.

Как темно-, так и светло-зеленые зерна глауконита состоят из слабо окристаллизованного иллита (Bell, Goodell, 1967). Р. М. Норриш рассматривал глауконит как современное аутигенное образование, а Д. Л. Белл и Г. Х. Гуделл считают, что глауконит не является современным потому, что состав зерен глауконита и глинистой фракции вмещающих осадков различен. Этот факт, с точки зрения автора настоящей работы, не следует считать доказательством ни того, ни другого способа образования глауконита, поскольку, по мнению большинства исследователей, глинистые минералы образуются на континенте, а глауконит — в море. Цвет, форма, размер, характер поверхности и структурные особенности глауконита рассмотренного района схожи с таковыми для глауконитов из осадков шельфа Юго-Западной Африки и Фолклендско-Патагонского шельфа, поэтому реликтовое происхождение основной массы глауконита на поднятии Чэтэм не исключается. Еще одним серьезным аргументом в пользу реликтового происхождения глауконита является определение его абсолютного возраста (Cullen, 1967), показавшего цифры 3,5—6 млн. лет, которые фиксируют верхний возможный возрастной диапазон образования минерала.

Подводя итог краткой характеристике глауконитопосных отложений формаций погруженных частей континентальных платформ, следует отметить, что вмещающим глауконит осадком служат кварцевые пески в большинстве случаев, по-видимому, реликтового происхождения. Повсеместно встречающиеся в песках линзы и прослои раковинного материала, подвергшегося перемыыву и частичному растворению, позволяют предполагать, что первичный (материнский или глауконитообразующий) осадок был биогенно-терригенного происхождения (терригенно-карбонатного состава). Дополнительным аргументом в пользу такого вывода служит химический состав глауконита, о чем подробнее будет сказано ниже. Зерна глауконита от одного района к другому несут многочисленные признаки сходства: цвет, форма, размер, особенности поверхности; по всем этим признакам зерна рассматриваемых районов четко отличаются от глауконитов из формаций кайнозойских геосинклиналей.

Формации терригенно-вулканогенные кремнисто-глинистые глауконитовые

Типичные глауконитовые формации названного типа изучены в юго-восточной части Тихого океана у Чили-Перуанского побережья (Zen, 1957; Саидова, 1971; Логвиненко, Романкевич, 1973; Логвиненко, Николаева, Романкевич, 1973) и на северо-западе Тихого океана от Японских островов к северо-западной котловине Тихого океана (Лисицына, Дворецкая, 1972; Лисицына и др., 1974).

В первом районе выделено 8 типов осадков, располагающихся на разных глубинах: 1) терригенные песчаные и алевроито-пелитовые, редко с грубообломочным материалом (прибрежные), 2) карбонатные ракушничковые грубо- и разнозернистые пески с раковиной пелеципод, гастропод,

реке фораминифер и диатомей (от берега до глубины 30—40 м); карбонатные фораминиферные пески и алеврито-пелитовые илы (на нижней части шельфа и верхней части континентального склона — до 250—600 м); 4) кремнисто-терригенные алеврито-глинистые диатомовые илы (на глубинах 50—250 м); 5) терригенно-глауконитовые и алеврито-пелитовые илы на глубинах 500—2000 м, т. е. внешнего шельфа и континентального склона; 6) терригенно-кремнистые радиоляриево-диатомовые илы континентального склона и дна глубоководного желоба (глубина 1200—7300 м); 7) красная глубоководная глина ложка океана (4000—4800 м); 8) карбонатные фораминиферные пелагические илы (2300—3950 м). Во всех типах осадков присутствует вулканическое стекло, аморфный кремнезем; в осадках шельфа и континентального склона увеличивается содержание $S_{орг}$, обычно до 5—6% и более (на шельфе). В глауконитоносных осадках отмечаются сульфиды и гидроокислы железа, а также фосфаты кальция.

Единичные зерна глауконита встречаются практически во всех типах осадков — от прибрежных до красных глубоководных глин. Однако высокие концентрации его (75% и более) тяготеют к алеврито-пелитовым илам на глубинах 500—1800 м. Глауконит замещает зерна обломочных минералов (кварца, полевого шпата, биотита), вулканического стекла, панцири диатомей, заполняет полости раковин фораминифер, ходы илоедов, поры и пустоты в вулканическом стекле. Основная масса глауконита состоит из микроконкреции (или глобулы) размером 0,1—1,0 мм, редко большего или меньшего диаметра. В осадках малых и средних глубин (600—1200 м) преобладают зерна черные и темно-зеленые. Черные зерна имеют гладкую гляцевитую поверхность, как и сопутствующие им зерна кварца, многие из которых покрыты корочкой гидроокислов железа (вблизи южного окончания материка Южной Америки). Значительно шире распространены зеленые и темно-зеленые зерна овальные с матовой и шероховатой поверхностью и глубокими трещинами, одни из которых заполнены глинистым материалом, другие остаются открытыми. На поверхности зерен отмечаются пятна гидроокислов железа и корочки фосфата кальция. На больших глубинах (1800—2000 м) отмечаются два резко различных типа зерен: одни сходны с предыдущими по форме, цвету и характеру поверхности, но имеют меньший размер, другие — светло-зеленые и серовато-зеленые обломки (0,5—0,1 мм), внутри которых присутствуют округлые зерна темно-зеленого цвета (<0,1 мм в поперечнике). Является ли серая масса обломков продуктом изменения и разрушения зерен зеленого глауконита, а темные ядра внутри них реликтами последнего, или это обломки породы, содержащей включения мелких зерен глауконита, выяснить по единичным образцам не представляется возможным. Оба варианта трактовки происхождения таких зерен свидетельствуют в пользу большой роли механической дифференциации «глауконитовых» зерен по величине и удельному весу с глубиной, что, наряду с обломками зерен, характерными для всех глубин его распространения, свидетельствует о перемыве глауконита и в связи с этим об аллотигенном (а не аутигенном) его генезисе. Повышенные концентрации глауконита могут быть обусловлены не только (и возможно, не столько) процессом интенсивного его образования, сколько выносом при перемыве мелких и легких частиц алеврито-пелитового осадка, сопровождавшимся обогащением осадка тяжелыми крупными зернами глауконита, что в результате и привело к образованию глауконитовых песков, почти нацело состоящих из глобул глауконита и содержащих примесь такого же размера зерен кварца, фосфата кальция и обломков пород. Наряду с механическим перемывом глауконит претерпевает химические изменения: ожелезнение на малых глубинах, окисление двухвалентного железа на малых и больших глубинах и восстановление трехвалентного железа на глубинах 500—800 м, в зоне современного фосфатообразования. Поэтому, стро-

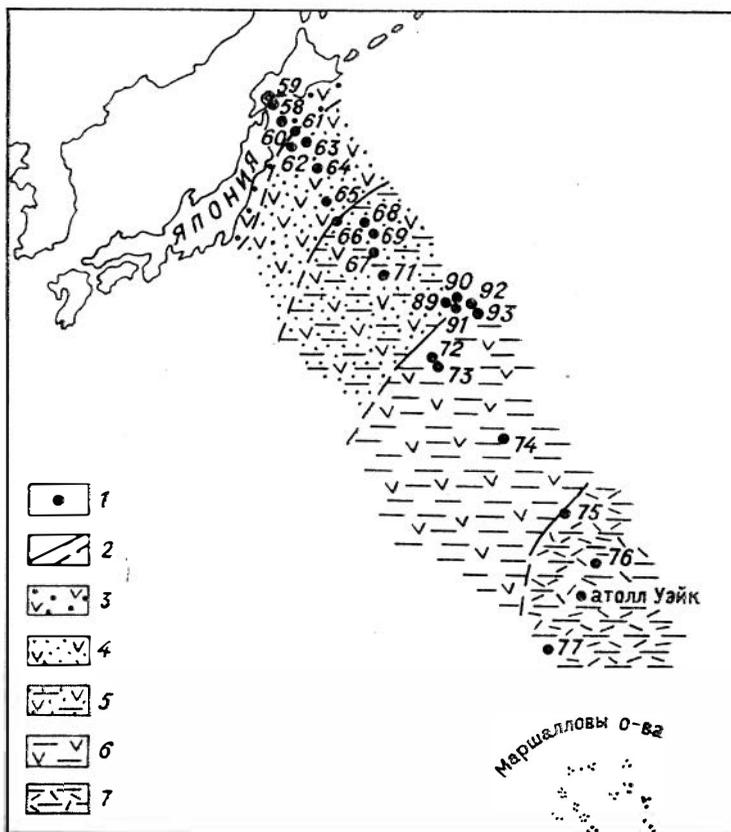


Рис. 3.12. Донные осадки на склоне северо-западной котловины Тихого океана (по Лисицыной, Дворецкой, 1972).

1 — станции 46-го рейса «Витязя»; 2 — границы литолого-фациальных зон; 3—7 — литолого-фациальные типы осадков: 3 — прибрежные вулканогенные, 4 — гемипелагические кремнисто-глинистые, 5 — глубоководные пелагические глины переходного типа, 6—7 — пелагические (красные) глины с рассеянным вулканическим пеплом (6) и цеолитами (7).

го говоря, современное образование глауконита в этом районе не устанавливается.

Во втором районе—от островов Японии к Северо-Западной котловине Тихого океана—наблюдаются (Лисицына, Дворецкая, 1972) следующие литолого-фациальные зоны (рис. 3.12): 1) вулкано-терригенные осадки приматериковой зоны, состоящие из минералов и обломков эффузивов и других пород островной дуги, вулканического пепла, раковин кремнистых и карбонатных организмов; 2) гемипелагические кремнисто-глинистые илы, местами с примесью карбонатного материала и раковин кремнистых организмов и прослоями пепла, содержание пелитовой фракции в осадках достигает 94%; 3) пелагические глины переходного типа, в которых резко преобладает (более 80%) пелитовая фракция, с прослоями вулканического пепла и незначительной примесью остатков кремнистых организмов; 4) пелагические (красные) глины, пелитовая фракция в которых составляет 92—99%; они содержат частицы пепла и кристаллики цеолитов.

Основная масса глауконита приурочена к осадкам первой зоны, однако концентрация его весьма значительно варьирует: от единичных зерен до 15—20%. Размер зерен в этой зоне наиболее крупный — псаммитовый, тогда как в соседних гемипелагических кремнисто-глинистых илах он тяготеет к алевроитовой фракции. В виде небольшой примеси глауконит встречается в пелагических глинах. Изменение формы, цвета и состава зерен

глауконита по площади и с глубиной не прослежено, что существенно затрудняет расшифровку его генезиса.

Однако некоторые генетические выводы можно сделать, исходя из общей картины распределения глауконита. Концентрация минерала повышается к прибрежной отмели (станция 6159), резко снижается в кремнисто-глинистых осадках, а затем снова возрастает (до максимальных для данного района значений) в разрезе станции 6161, расположенной на поднятии. Разрез этой колонки слогаается песчано-алевритовым материалом с прослоями гравия. Таким образом, как у берега, так и вдали от него концентрация глауконита возрастает на положительных формах рельефа дна, что очень характерно для многих районов распространения глауконитоносных осадков в океане (Емегу, 1960). Зерна глауконита имеют ярко выраженную неправильную форму (Лисицына и др., 1974), округлые и овальные выделения встречаются значительно реже, что, наряду с локализацией повышенных концентраций глауконита с наиболее грубозернистыми терригенными осадками на положительных формах рельефа, свидетельствует о наиболее вероятном аллотигенном и несовременном происхождении основной массы глауконита рассматриваемого района. На неоднократные перемены осадков, при которых окислялось Fe^{2+} , а часть сульфидов и $C_{орг}$ отмучивались и выносились в иные места на станции 6161, указывает Н. М. Страхов (1972), на основании чего она исключается им из редукционного профиля (рис. 3.13) с ненарушенным ходом диагенетического процесса. Низкое содержание двухвалентного железа в глауконитах на станции 6161 свидетельствует о том, что они подверглись процессу окисления. Однако изменение глауконита в процессе окисления в данном районе может проявиться локально, на тех участках, где нарушено строение редукционной зоны и нормальный ход восстановительных процессов. На других участках в связи с активно протекающими современными редукционными процессами (Страхов, 1972) следует ожидать восстановления двухвалентного железа в глауконите. Если учесть, что указанная Н. А. Лисицыной с соавторами неправильная округло-угловатая форма зерен глауконита характерна для всей площади рассматриваемого региона, то совершенно очевидно, что: 1) развитию редукционной зоны предшествовал переувлажнение глауконитоносных осадков и, возможно, перерыв в осадконакоплении; 2) современная редукционная зона не является показателем условий образования глауконита, присутствующего в поверхностных слоях донных осадков. Однако эти выводы не исключают того, что образование глау-

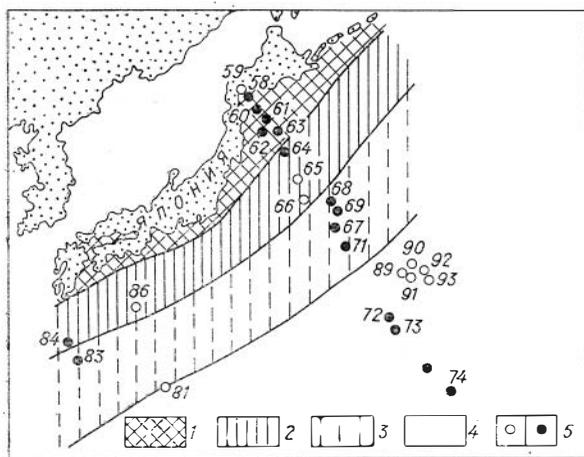


Рис. 3.13. Интенсивность редукционных процессов (по Страхову, 1972).

1 — сильная редукция; 2 — умеренная редукция; 3 — слабая редукция; 4 — редукции нет; 5 — пробы, взятые с помощью дночерпателя (слева) и с помощью трубки (справа).

конита происходило в условиях, близких современной редукционной зоне, ибо без редукционной зоны образование глауконита не могло произойти, в этом автор настоящей работы вполне солидарна с выводами Н. М. Страхова (1953, 1972). Следует предположить, что площадное распространение редукционной зоны в океане на протяжении мезозоя и особенно кайнозоя оставалось, очевидно, близким, благодаря чему продукты образования более древних редукционных реакций могли преобразовываться под влиянием более позд-

дних (молодых) восстановительных и окислительных процессов.

Кроме аллотигенного в рассматриваемых районах не исключается примесь терригенного глауконита, однако не ясно, в каком количестве. Дело в том, что территории развития глауконитоносных осадков как в юго-восточном районе Тихого океана у Чили-Перуанского побережья, так и в северо-западном районе океана на склонах Японских островов относятся к областям очень часто встречающихся выходов твердых пород (Безруков, 1970), однако состав этих пород и их влияние на состав рыхлых осадков остаются неизученными.

Изотопный возраст, химический состав глауконитов и некоторые генетические выводы

Д. Куллен (Cullen, 1967) опубликовал первые древние цифры изотопного возраста глауконитов поднятия Чэтэм. Возраст глауконитов, взятых на глубинах 209—269 м, оказался равным 3—5,6 млн. лет, на основании чего автор делает вывод о поступлении основной массы глауконита с суши, из Новой Зеландии, где распространены глауконитоносные отложения третичного возраста.

Нами (Николаева, Плюсин, Смирнов, 1975) древние цифры были получены для глауконитов Фолклендско-Патагонского шельфа (2,18 и 28 млн. лет), Юго-Западной Африки (0,5; 5,6; 13,1 и 11 млн. лет). Радиогенный аргон не обнаружен в глауконитах из глинистых осадков района Чили-Перуанского побережья и песков шельфа Испании. Н. В. Лофвиненко (1975) опубликовал древние цифры глауконита из кварцевых песков южной оконечности Чили-Перуанского шельфа (12,2 млн. лет), побережья Мексики (1,8 млн. лет), Калифорнийского залива (29,5 млн. лет) и Японской котловины (2,8 млн. лет), что, как и отмеченные выше особенности зерен, подтверждает несовременное его образование. Таким образом, цифры возраста глауконита в большинстве случаев древние. При этом глаукониты одного района, сходные внешне и по химическому составу, показывают широкие колебания цифр изотопного возраста. Очевидно, эти цифры не следует принимать за абсолютные. Причины несходности цифр могут быть разные: они кроются в первичных особенностях кристаллической структуры (очевидно, степени ее дефектности), а также обусловлены процессами вторичного изменения минерала. Нулевой возраст глауконитов, в которых радиогенный аргон не обнаружен, может рассматриваться как частный случай действия этих причин и вовсе не свидетельствовать о современном возрасте образования минерала.

Необычные для аутигенного минерала особенности глауконитов в шельфовых донных осадках отмечали многие исследователи. К. Эмери (Emeru, 1965), И. Р. Аллен (Allen, 1965) и Р. Х. Кларк (Clark, 1969) подчеркивали связь современных глауконитов в ряде районов с реликтовыми осадками; К. Эмери (по Can Hoang—Ngok, 1957) установил детритный древний глауконит в современных осадках на востоке Восточно-Китайского моря; Х. Ланге и М. Сарнтейн (Lange, Sarnthein, 1970) — реликтовый глауконит в Персидском заливе. Ван Андел и Х. Постма (Andell, Postma, 1954) констатировали, что в современных осадках шельфа вблизи устья р. Ориноко глауконит тяготеет к участкам выхода миоценовых глауконитосодержащих пород, а вдали от берега — к поднятию, сложенному теми же породами. На шельфе Ньюфаундленда распределение глауконита в осадках маркирует выходы подстилающих глауконитоносных пород мелового и третичного возраста (Slatt, Uzuakpunwa, 1972). В. Л. Пратт (Pratt, 1962) и С. П. Саммербэйс (Summerbaays, 1969) отмечали, что на шельфе Северной Америки и Новой Зеландии прямые доказательства современного образования глауконита отсутствуют. При анализе распространения глауконита в донных осадках океана нами (Николаева, 1968) также было обращено внимание на тесное соседство так называемых современных глауконитов

на шельфе с выходами древних глауконитоносных пород на прилегающих участках суши: Атлантическом побережье США, западном, южном и юго-восточном побережье Австралии, Северной Европы, Англии, Новой Зеландии, южном окончании Южной Америки, южной оконечности Африки, северном побережье Западной Сибири. Заслуживает внимания и другая особенность глауконитов: их химический состав в донных осадках разных районов океана различается гораздо значительней, чем в донных осадках и глауконитоносных отложениях на прилегающих участках суши. Все это заставляло предполагать, что в качестве аутигенных современных глауконитов описываются в ряде случаев глаукониты и аллотигенные, и терригенные, перемытые из более древних отложений. Обломочный глауконит, привнесенный с продуктами перемыва глауконитоносных отложений суши, фиксирован в осадках шельфа США (White, 1970), Панамского залива (McIlvaine, Ross, 1973), а также в осадках глубоководных котловин океана (Фербридж, 1971). Н. В. Логвиненко с соавторами (1975) на основании древних цифр возраста предполагают широкое распространение терригенного глауконита в осадках шельфа и континентального склона по окраинам Тихого океана.

Приведенные выше данные по геологии глауконитоносных осадков позволяют согласиться с мнением о широком распространении терригенных глауконитов. Эксперименты, моделирующие перенос зерен глауконита в речном потоке (Wermund, 1961, 1964), показывают, что концентрации терригенного глауконита достигают лишь долей процента (максимум 1—2%, не более), а перенос может осуществляться на расстояние 50—100 миль, при этом основная часть зерна истирается до размера пелитовой фракции. Основная масса зерен терригенного глауконита имеет размер менее 0,1 мм и менее 0,063 мм. Терригенные глаукониты с такими признаками действительно широко распространены в четвертичных отложениях севера Сибири (Фирсов, Сухорукова, 1963), в которые они перемыты из верхнемеловых отложений. Терригенные глаукониты устанавливаются и во многих районах на дне океана, о чем подробнее было сказано выше, но основная часть глауконита, сосредоточенного в шельфовых глауконитовых осадках с высокой концентрацией микроконкреций, является аллотигенной, претерпевшей перемыв на месте своего образования. При этом не исключается перенос части глауконита за пределы зоны образования, где он может рассматриваться уже как терригенный.

Химический состав глауконитов из (карбонатно?)-терригенно-кварцевых формаций донных отложений отличается от глауконитов группы терригенно-кварцевых формаций относительно повышенным содержанием Fe^{2+} , Mg , $FeLi$ (ср. табл. 3.18 с табл. 3.46), что характерно для глауконитов терригенно-карбонатных формаций в целом. Очевидно, основная масса терригенно-кварцевых глауконитоносных осадков на стадии образования глауконита содержала карбонатный материал. Таким образом, глауконитообразующими были осадки терригенно-кварцево-карбонатного состава. В процессе перемыва и изменения осадков, в том числе глауконита, на более поздней стадии их существования карбонат частично был растворен, и основная часть глауконита находится сейчас в бескарбонатных осадках, что также свидетельствует в пользу не современного, а более древнего образования этого минерала.

Признаком аллотигенного, а не терригенного происхождения силикатных микроконкреций в осадках шельфа является их фациальная зональность: хлоритовый или смешанный хлорит-глауконитовый состав микроконкреций в дельтах крупных речных систем экваториальной климатической зоны (дельты рек Нигера, Конго, Ориноко) и глауконитовый — в аридных и умеренных климатических зонах, хотя микроконкреции того и другого состава показали древние цифры абсолютного возраста (Николаева, Плюснин, Смирнов, 1975; Николаева, Сенин, 1975). Вероятный возраст образования аутигенных силикатов в рассматриваемых районах Ми-

Т а б л и ц а 3.18
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконитах торрингско-кварцевых формаций

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	H ₂ O
Ti	0,245											
Al	<u>-0,340</u>	-0,161										
Fe ³⁺	<u>-0,526</u>	<u>-0,369</u>	<u>-0,343</u>					$n = 4,2$				
Fe ²⁺	-0,229	0,014	<u>-0,373</u>	0,202				$ r_{\text{Fe}^3+} = 0,303$				
Mg	<u>0,407</u>	<u>0,588</u>	<u>-0,441</u>	<u>-0,496</u>	0,153			$ r_{\text{Ca}} = 0,368$				
Ca	<u>-0,531</u>	<u>-0,322</u>	0,086	0,158	0,197	-0,241						
Na	-0,136	0,117	-0,008	0,120	0,232	-0,115	0,014					
K	0,048	0,102	<u>-0,483</u>	0,121	0,170	0,239	-0,167	-0,153				
Li	0,261	<u>0,735</u>	-0,162	-0,276	-0,200	<u>0,481</u>	<u>-0,322</u>	-0,072	0,176			
OH	-0,243	<u>-0,341</u>	-0,122	<u>0,448</u>	-0,004	-0,282	-0,066	0,147	<u>0,389</u>	-0,292		
F	0,260	<u>0,353</u>	-0,119	<u>-0,411</u>	0,022	<u>0,450</u>	-0,104	0,161	0,227	0,179	-0,189	
$n\text{H}_2\text{O}$	<u>-0,395</u>	0,038	0,186	-0,003	<u>0,402</u>	-0,004	<u>0,337</u>	0,251	-0,259	0,006	-0,288	-0,035
\bar{X}	3,567	0,009	0,536	4,290	0,186	0,455	0,108	0,046	0,703	0,010	2,811	0,792
s	0,425	0,010	0,203	0,192	0,057	0,167	0,110	0,034	0,141	0,004	0,400	0,536

Примечание. Здесь и в следующих таблицах подчеркнуты значимые коэффициенты корреляции.

рового океана не моложе миоценового. Однако не исключается и более древнее его образование — палеогеновое и верхнемеловое.

Глауконит терригенно-вулканогенной кремнисто-глинистой формации кайнозойских геосинклиналей выделяется (среди всех других формационных типов МГГ) максимальным содержанием трехвалентного железа (табл. 3.19) при неравномерном отношении Fe^{2+}/Mg , колеблющемся в пределах от 1:2 до 1:7 за счет резкого изменения содержания Fe^{2+} (0,05—0,18 ф. е.). Если первое отношение можно считать нормальным для МГГ из группы терригенных формаций (см. § 3), то последнее свидетельствует об окислении двухвалентного железа в глауконите при частичном замещении глауконита гидроокислами железа. Измененные глаукониты отличаются самым низким содержанием алюминия, так что при пересчете на кристаллохимическую формулу его не хватает для заполнения (4—Si)-тетраэдрических позиций. Это позволяет предполагать заселение тетраэдра трехвалентным железом, что характерно также для МГГ из отложений другого возраста (мелового, нижнепалеозойского), претерпевших аналогичные изменения (см. табл. 3.18).

Глауконит из терригенно-кварцево-известняковой формации донных осадков содержит больше алюминия, но меньше трехвалентного железа, чем из терригенно-глинистой (см. табл. 3.19), что нехарактерно для МГГ из группы формаций такого состава (ср. с табл. 3.13). Это, по-видимому, обусловлено неравномерным проявлением процессов изменения (окисления и ожелезнения) глауконита, исказивших его первичный состав. Гораздо сильнее изменены глаукониты из терригенно-вулканогенно-глинистой формации. Не исключено, что именно поэтому они показывают более «молодой» изотопный возраст. Они отличаются, как правило, глубокими зубчатыми трещинами (фото 13, а) и резко повышенными показателями преломления (Логвиненко, Николаева, Романкевич, 1973). Судя по тому, что форма, цвет и химический состав зерен глауконита не меняются в большом интервале глубин (от 100—200 до 1200—1500 м как минимум), несмотря на значительные изменения интенсивности процессов современной редукционной зоны, можно сказать, что глаукониты не являются продуктом диагенеза последней. Цифры изотопного возраста для этих минералов варьируют в больших пределах (от 12 млн. лет до нуля), однако нуль говорит о сильном изменении, а не о современном его образовании.

Подводя итог характеристике глауконита в донных осадках океана, можно сделать следующие выводы. Глауконит в большинстве случаев не является современным образованием. Различаются два типа глауконитеносных формаций: карбонатно-терригенно-кварцевые, приуроченные к погруженным крайним платформам, и терригенно-вулканогенные кремнисто-глинистые, тяготеющие к кайнозойским геосинклиналам. Для первых местами устанавливается латеральный переход глауконита в монтмориллонит (обычно в глубь океана) и шамозит (к берегу), что может указывать на реликтовую первичную зональность аутигенного силикатообразования (третичного и (или) мезозойского времени). Повышенные концентрации глауконита являются в основном реликтовыми аллотигенными, т. е. пережитыми на месте своего образования. Отмечаются также терригенные скопления глауконита на разных глубинах их распространения, вплоть до глубоководных котловин (Саргассово море, Северо-Западная котловина в Тихом океане и т. п.). Для последних не характерен комплекс микроконкреций сопутствующих аутигенных минералов — монтмориллонита и шамозита; зона выклинивания глауконитовых залежей фиксируется скоплениями обломков крупных и (или) самыми мелкими глобулами. Так, в осадках терригенно-вулканогенной кремнисто-глинистой формации форма, цвет и состав зерен глауконита остаются практически постоянными на большом интервале глубин (от 100—200 до 1200—1500 м и более). Среди них наиболее четко устанавливаются аллотигенные (на мелководье, банках, склонах островов) и терригенные (на всех глубинах) разновидности.

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконитах терригенно-вулканогенной кремнисто-глинистой формации

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	F	H ₂ O
Ti	-0,434												
Al	-0,009	-0,165											
Fe ³⁺	-0,631	0,251	-0,567							$n=9$			
Fe ²⁺	0,348	0,092	0,125	-0,746						$ r_{\text{осл}} = 0,666$			
Mg	-0,213	0,158	-0,716	0,253	0,264					$ r_{\text{отл}} = 0,798$			
Ca	0,069	0,436	0,055	-0,466	0,637	0,220							
Na	0,560	0,050	0,474	-0,805	0,714	-0,400	0,287						
K	-0,747	0,091	0,187	0,288	-0,210	0,276	-0,107	-0,572					
OH	-0,239	0,014	-0,123	-0,082	0,308	0,503	0,518	-0,321	0,571				
F	-0,347	0,281	-0,481	0,137	0,435	0,769	0,560	-0,241	0,328		0,698		
H ₂ O	-0,236	0,456	-0,898	0,517	0,010	0,847	0,452	-0,464	0,036		0,277	0,656	
\bar{X}	3,670	0,014	0,457	1,353	0,120	0,431	0,044	0,061	0,584	0,009	2,790	0,018	1,073
s	0,088	0,008	0,122	0,167	0,038	0,084	0,046	0,049	0,057	0,004	0,364	0,015	0,468

Признаки терригенных глауконитов те же, что и в известняково-терригенно-кварцевых осадках: с уменьшением размера терригенных частиц падает размер глобуль и увеличивается относительная роль их обломков. Общая концентрация зерен глауконита остается незначительной (по-видимому, в пределах 1—2%).

§ 6. МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА В ОСАДОЧНЫХ ФОРМАЦИЯХ

Установление древнего возраста глауконитов дольных осадков Мирового океана заставляет отойти от многих представлений о том, что условия среды нахождения этих глауконитов являются и условиями их образования, и перейти к ретроспективному анализу. Однако в геологии древних глауконитов генетические вопросы решаются далеко не просто, примеры чему можно найти в публикациях, особенно многочисленных за последние 15—20 лет. Ведущая роль в установлении древних терригенных глауконитов по праву принадлежит изотопному анализу, и надо признать, что в одних случаях полученные цифры явились для геологов неожиданностью, в других — подводили итог длительным дискуссиям сторонников аутигенного и терригенного происхождения минералов. То и другое показывает, насколько нечеткими остаются наши представления о признаках аутигенных глауконитов в осадочных отложениях, несмотря на длительную историю их изучения. Многочисленные примеры того, насколько противоречивы генетические выводы исследователей на основе анализа морфологии микроконкреций, были показаны выше (§ 4 настоящей главы), а морфология остается решающей до последнего времени, поскольку другие виды анализов, которые помогли бы уточнить генезис этого минерала, практически не проводятся. Изотопный возраст глауконита сам по себе не может быть доказательством его аутигенности из-за несходности цифр, природа которой в большинстве случаев остается неясной. Одной из причин могут быть изменения минерала, они нарушают первичные соотношения изотопов, понижая, как правило, цифры абсолютного возраста. Измененные МГГ распространены в природе не меньше, а больше, чем неизмененные (см. гл. 2), поэтому вероятность получения достоверных цифр невелика (см. § 8 настоящей главы).

Таким образом, ни анализ морфологии микроконкреций в таком виде, в каком он существовал до настоящего времени, ни цифры изотопного возраста не решают в большинстве случаев вопроса о происхождении глауконита (терригенном, аллотригенном или аутигенном), и о его сохранности (измененный, неизмененный). Оба эти анализа, особенно изотопного возраста, требуют проверки другим независимым от них методом. Таким может быть парагенетический анализ минералов, на что нужно было бы делать упор при рассмотрении МГГ в отложениях разного возраста. Однако отсутствие надежных геологических данных о генетических типах глауконитов в осадочных отложениях не позволяет нам выполнить такой анализ с исчерпывающей полнотой: мы рассматриваем формационные типы МГГ, тогда как их парагенетические типы, устанавливающие состав минерала в определенных породах (определенной ассоциации минералов), остаются неизученными.

Третичные формации

В отложениях неогенового периода глауконит распространен ограниченно и вполне отчетливо приурочен к приокеаническим окраинам современных континентов, что объясняется близкими к современным границами неогеновых суши и моря. Глауконит отмечается в отложениях пли-

оцена — на западном побережье Северной Америки (Schneider, 1927), миоцена — на западном и восточном побережьях Южной Америки (Amarae Gibbeto, 1967), и в некоторых западных и северных районах Западной Европы (Koenigswald, 1962; Romariz, Galopin, 1961; Szelagowska—Skrzypczak, 1971. на Кавказе (Амирханов, Магатаев, Брандт, 1957), на о. Сахалин и п-ове Камчатка (Занюков и др., 1968), на Японских островах (Kaneoka, Hasegawa, 1971), о. Формоза и в некоторых других районах. Глауконит известен в миоценовых (тортонских) отложениях пограничной зоны юго-запада Восточно-Европейской платформы и Предкарпатского краевого прогиба (Лазаренко, Кудрин, 1956), где он считается аутигенным (Феношина, 1961), однако изотопный возраст этих глаукоцитов (Семененко и др., 1963) показывает систематическое удревнение цифр на 20—40%. Переотложенный глауконит в отложениях сармата встречен южнее, на территории Молдавской ССР (Мурзаев, Хубка, 1963). Глауконит входит в состав кварцевых песчаников с примесью туфогенного материала. В большинстве других отмеченных районов миоценовые глаукоциты принадлежат терригенно-вулканогенным кремнисто-глинистым формациям геосинклинального типа.

Минералогическому анализу подвергались лишь единичные образцы неогеновых глаукоцитов, которые недостаточны для выявления особенностей их химического состава статистическими методами. Сведения о неогеновых глаукоцитах в целом отрывочны и недостаточны, чтобы бесспорно сказать о присутствии среди них аутигенных образований. Вопрос требует доработки.

В палеогеновых отложениях, особенно эоцене (Шатский, 1954; и др.), глауконит очень широко распространен практически на всех континентах (на платформах и в геосинклиналях): на востоке и в центре Северной Америки, на западе и северо-востоке Южной Америки, на севере и западе Африки, в Западной и Восточной Европе, северо-западных районах Азии, Западной Индии (Arunachalam, Bhattacharya, 1965), Австралии, на островах Сахалин, Японских, Формозе и Новой Зеландии. Статистически нам удалось охарактеризовать (табл. 3.20—3.26) шесть формационных типов палеогеновых глаукоцитов из формаций: терригенно-глинисто-известняковой, терригенно-(глинисто)-кварцевой, терригенно-вулканогенной кремнисто-глинистой (неоген-палеогенового возраста), терригенно-вулканогенной песчано-глинистой, терригенного битуминозного флиша. Отдельно рассмотрены глаукоциты из терригенной формации Новой Зеландии в силу специфичности морфологии зерен и химического состава этих минералов.

Глауконит терригенно-глинисто-известняковых формаций (местами с признаками окремнения) изучен на территории СССР, в частности Дагестане (Бунин, 1968₁) и Крыму (Шехоткин, 1971), на территории Венгерской Народной Республики (Bondor, 1960) и США (Mansfield, 1922; Burst, 1958₁). Формацию слагают известняки зернистые и фораминиферовые, мергели, глины, песчаники; глауконит приурочен преимущественно к карбонатным породам.

Среди глаукоцитов, анализы которых использованы для расчета (табл. 3.20), более половины приближается к теоретическому составу, остальные имеют примесь разбухающего минерала, что отражается на окраске и других внешних особенностях микроконкреций, а также на их химическом составе (Шехоткин, 1971; Бунин, 1968_{1,3}; Burst, 1958₁). Для глаукоцитов Дагестана характерно окисление и ожелезнение, тогда как минералы из Венгрии и Америки подвергались восстановлению. Средний состав этого формационного типа характеризуется высоким содержанием кремния, что отличает третичные глаукоциты (и верхнемеловые) среди минералов иного возраста. Суммарный эффект процессов изменения глаукоцитов отражается в нарушении характерной для этих минералов положительной корреляции магния и двухвалентного железа (она становится незначимой). Примесь разбухающего алюминиевого монтмориллонита

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконолитах терригенно-глинисто-известняковой формации

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O
Ti	-0,052										
Al	<u>-0,723</u>	-0,283									
Fe ³⁺	0,381	0,260	-0,809								
Fe ²⁺	0,005	-0,439	0,111	<u>-0,447</u>							
Mg	-0,022	<u>0,576</u>	<u>-0,506</u>	-0,349	-0,018						
Ca	-0,150	<u>0,526</u>	-0,173	0,043	-0,214	0,406					
Na	<u>0,449</u>	-0,401	0,071	0,338	0,337		-0,778				
K	0,304	0,113	<u>-0,768</u>	<u>0,737</u>	0,055	0,509	0,061	-0,358			
ОП	<u>0,593</u>	<u>-0,517</u>	<u>-0,444</u>	0,249	0,415	0,165	-0,321	<u>-0,497</u>	0,290		
H ₂ O	0,302	0,032	0,253	0,427	0,161	0,146	-0,153	0,155	-0,078	-0,394	
\bar{X}	3,728	0,005	0,653	1,040	0,464	0,544	0,032	0,038	0,673	2,794	0,713
s	0,116	0,005	0,316	0,168	0,069	0,114	0,070	0,057	0,103	0,380	0,446

проявляется в усилении отрицательной корреляции трехвалентных катионов, при этом коэффициент корреляции калия с алюминием — отрицательный, а с трехвалентным железом — положительный.

Глауконит терригенно-(глинисто)-кварцевых формаций платформенного типа изучен на территории СССР в районе Кызыл-Сая (Формозова, 1949), на Украине (Глинка, 1896; Махнин, 1951; Баранова, 1961; Фенопица, 1969), в Нижнем Поволжье (Носов, Богокина, 1959), Приазовье (Юровский, 1965), на Дону (Шамрай, Кацнельсон, Павлик, 1972), в Западной Сибири (Гурова, 1959), на территории Швеции, в Грабене Осло (Hadding, 1932), Бельгии (Hoebeke, Dekeyser, 1954), Польши (Smulikowski, 1954; Sajdak, 1970), Чехословакии (Turnau—Morauska, Lindner, 1959), ФРГ (Valeton, 1958), США (Mansfield, 1922). В большинстве названных районов устанавливается перемыч глауконита вплоть до образования его аллохтонных залежей, на что особое внимание обратил И. А. Шамрай. По простиранию глауконитопосные песчаники переходят в алеврито-глинистые породы, и остается неясным, какие осадки были для глауконита материнскими — пески или алевриты и глины. В дальнейшем следует уточнить этот вопрос, а в настоящей работе, основываясь как на выводах перечисленных выше исследователей, так и на химическом составе минералов (табл. 3.21), содержание трех- и двухвалентного железа, магния и алюминия в которых остается на уровне таковых в глауконите терригенно-кварцевых формаций, мы принимаем, что глауконит генетически связан с песками.

Немногим более половины анализов соответствует теоретическому составу МГГ, остальные имеют примесь разбухающего минерала (алюминиевого монтмориллонита). Наиболее обычными процессами изменения глауконита являются окисление и ожелезнение, реже — восстановление железа, что находит отражение в относительно пониженном содержании Fe^{2+} и обратной корреляции его с Mg, нехарактерной для МГГ в целом. Иногда отмечается оглеение глауконита.

Глауконит из терригенных формаций Новой Зеландии (Hutton, Seelye, 1941) характеризуется обилием вермикулитоподобных зерен. Средний химический состав этих минералов (табл. 3.22) близок таковому для глауконитов терригенно-известняковой и терригенно-кварцевой формаций по высокому содержанию кремния и трехвалентного железа. В выборке основная часть анализов не отвечает теоретическому составу МГГ, и, судя по отклонению от последнего, многие из них содержат разбухающие слои. По корреляции калия, положительной с трех- и двухвалентным железом и отрицательной с кремнием и алюминием, можно считать, что разбухающим компонентом является высококремнистый алюминиевый смектит (монтмориллонит), как и в других палеогеновых микроконкрециях, а не нонтронит и вермикулит, которые можно было ожидать, если бы зерна, как предполагают многие исследователи, возникли в результате деградации биотита. По-видимому, образование вермикулитоподобных зерен такое же, как и микроагрегатных его конкреций, различаются они по степени раскристаллизации минерала.

Глаукониты несут признаки окисления, ожелезнения, реже восстановления, т. е. процессов изменения, характерных для палеогеновых глауконитов в целом.

Глауконит терригенно-вулканогенной кремнисто-глинистой формации (геосинклинального типа) изучен на территории Японии (Takahashi, 1939). По среднему из 7 анализов составу (табл. 3.23) глаукониты практически идентичны таковым из донных осадков океана, относимых к формации того же типа. В последних относительно понижено содержание кремния, калия и двухвалентного железа, что, очевидно, связано с процессами изменения глауконита — окислением и ожелезнением, сопровождающимися выносом кремния; последнее, очевидно, характерно для современной геологической эпохи в связи с резким дефицитом кремния в морской воде.

Т а б л и ц а 3.24

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконитах терригенно-глинисто-кварцевой формации третичного возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O
Ti	0,201										
Al	<u>-0,810</u>	-0,262									
Fe ³⁺	0,277	0,122	<u>-0,699</u>					$n=29$			
Fe ²⁺	-0,177	0,014	-0,012	-0,196				$ r_{05} =0,367$			
Mg	<u>0,537</u>	-0,165	-0,209	-0,173	-0,252			$ r_{05} =0,470$			
Ca	-0,173	<u>0,434</u>	-0,110	-0,175	-0,056	<u>-0,500</u>					
Na	0,023	-0,149	0,099	-0,163	0,004	<u>-0,432</u>	0,040				
K	-0,295	-0,183	0,144	-0,343	<u>0,643</u>	0,076	-0,163	-0,125			
OH	0,020	-0,327	0,073	-0,250	0,211	-0,163	0,023	<u>0,483</u>	0,095		
H ₂ O	0,107	0,219	-0,031	-0,044	0,135	0,051	0,001	-0,187	-0,241	0,128	
\bar{X}	3,724	0,003	0,652	1,103	0,130	0,381	0,055	0,059	0,634	2,606	0,777
s	0,151	0,003	0,290	0,173	0,083	0,094	0,052	0,080	0,139	0,374	0,526

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глаукогитах третичных терригенных формаций Новой Зеландии

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH
Ti	-0,457									
Al	-0,310	0,046								
Fe ³⁺	-0,544	0,317	-0,535				$n=12$			
Fe ²⁺	-0,219	0,120	-0,454	0,317			$ r_{03} =0,57$			
Mg	0,093	-0,067	0,355	0,655	0,067		$ r_{01} =0,70$			
Ca	0,295	-0,220	0,368	-0,650	-0,421	0,342				
Na	0,404	-0,262	0,321	-0,550	-0,580	-0,041	0,863			
K	-0,290	-0,061	-0,211	0,454	0,435	-0,436	-0,084	-0,445		
OH	-0,067	-0,039	-0,199	0,407	-0,265	-0,738	-0,009	0,384	0,385	
\bar{X}	3,698	0,002	0,661	4,130	0,466	0,369	0,063	0,032	0,603	2,642
s	0,147	0,003	0,178	0,273	0,070	0,436	0,087	0,033	0,104	0,510

Средний состав глауконита из терригенно-вулканогенной кремнисто-глинистой формации палеогена Японии (!) и современных донных осадков океана (2)

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O	
1	3,75	—	0,42	1,25	0,19	0,38	0,04	0,09	0,64	2,55	0,27	\bar{X}
	3,67	0,01	0,46	1,35	0,12	0,43	0,04	0,06	0,58	2,79	1,07	\bar{X}
2	0,09	0,008	0,12	0,17	0,04	0,08	0,04	0,05	0,06	0,36	0,47	s

П р и м е ч а н и е. 1 — Takahashi, 1939; 2 — наши расчеты.

Глаукониты терригенно-вулканогенной песчано-глинистой формации неоген-палеогенового возраста изучены на территории Грузии (Насидзе, 1966), Азербайджана (Селимханов, Сафаров, 1963), на островах Сахалин (Занюков и др., 1968) и Тайвань (Kono, 1937; Ichimura, 1940). Они отличаются от минералов описанного выше формационного типа относительно повышенным содержанием алюминия. Глаукониты Сахалина включены в эту группу условно, так как среди них различаются разновидности как с повышенным, так и с низким содержанием Al. Анализы практически все (кроме глауконитов Грузинской глыбы) не соответствуют теоретическому составу МГГ, поэтому соотношения катионов (табл. 3.24) в значительной степени отвечают соотношению слюдяной и разбухающей фаз. Минералы несут признаки ожелезнения и окисления, реже восстановления. Относительно повышенное содержание Al (ср. табл. 4.8 и 4.7) при относительно пониженном содержании K не позволяет решить однозначно, различаются ли глаукониты (собственно МГГ) континентальных и океанических формаций между собой. Особый интерес в этом отношении представляют образцы Грузинской глыбы, отвечающие теоретическому составу МГГ, но анализы их слишком малочисленны.

Глауконит терригенного битуминозного флиша, в составе которого преобладают слабо окремненные песчаники, изучен на территории Румынии (Мареш, Мареш, 1961) и Болгарии (Атанасов, 1962). Меньше половины анализов отвечают теоретическому составу МГГ, часть из них подверглась восстановлению железа, в одном случае отмечается ожелезнение, проходившее, очевидно, при конседиментационном перемыве микроконкреций. Соотношения катионов (табл. 3.25) в значительной степени отражают вариации содержаний разбухающей и слюдяной фаз в образцах: первой свойственно относительно пониженное количество двухвалентных катионов при повышенном кремнии и трехвалентном железе, тогда как слюдяная фаза характеризуется повышенным содержанием магния и алюминия. Очевидно, отличием глауконита во флише среди рассмотренных выше формаций является (табл. 3.26 и 3.20—3.25) повышенное содержание алюминия, кальция и натрия, а в разбухающем минерале (сметите) — трехвалентного железа. Кальций и натрий при этом четко отрицательно коррелируются с калием и магнием, что указывает на возможность изоморфных замещений этими элементами не только межслоевых, но и октаэдрических катионов: Ca → Na → K и Ca → Na → Mg. Какие специфические условия генезиса привели к тому, что во флише глауконит и монтмориллонит имеют состав, отличный от такового других формаций палеогена, в том числе геосинклинальных, остается неясным.

Сравнение средних составов глауконита из формаций разного типа (см. табл. 3.26) показывает, что самые высокие содержания магния характерны для терригенно-(глинисто)-известняковой формации, самые низкие — для терригенно-(глинисто)-кварцевой. Кремний достигает почти предельных для осадочных минералов содержаний во всех формациях, количество

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глаукопитах терригенно-вулканогенных формаций третичного возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH
Ti	0,094									
Al	<u>-0,611</u>	-0,296								
Fe ³⁺	0,293	-0,092	<u>-0,800</u>							
Fe ²⁺	0,205	<u>0,630</u>	-0,540	0,057						
Mg	-0,372	<u>0,556</u>	-0,066	-0,212	<u>0,560</u>					
Ca	-0,307	-0,470	<u>-0,601</u>	-0,391	<u>-0,698</u>	-0,256				
Na	0,320	-0,279	-0,067	0,215	0,300	<u>-0,706</u>	0,014			
K	-0,097	<u>0,578</u>	-0,395	0,080	<u>0,838</u>	<u>0,531</u>	<u>-0,769</u>	-0,228		
OH	<u>0,677</u>	-0,303	-0,241	0,062	-0,415	-0,196	0,279	-0,028	-0,449	
\bar{X}	3,727	0,004	0,727	1,009	0,487	0,425	0,077	0,096	0,548	2,497
s	0,143	0,004	0,383	0,276	0,104	0,156	0,067	0,069	0,210	0,258

Таблица 3.25
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконолитах терригенного битуминозного флиша третичного возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH
Ti	-0,432									
Al	-0,747	-0,087								
Fe ³⁺	0,295	0,718	-0,620							
Fe ²⁺	0,564	-0,300	-0,788	0,050						
Mg	-0,537	0,148	0,058	-0,332	0,368					
Ca	0,933	-0,627	-0,544	0,063	0,441	-0,589				
Na	0,860	-0,414	-0,410	0,241	0,104	-0,844	0,910			
K	-0,980	0,463	0,653	-0,260	-0,437	0,643	-0,972	-0,935		
OH	-0,676	0,203	0,903	-0,241	-0,971	-0,223	-0,534	0,251	-0,564	
\bar{X}	3,604	0,001	0,648	1,108	0,194	0,485	0,104	0,217	0,534	2,195
s	0,082	0,000	0,210	0,131	0,084	0,167	0,083	0,198	0,218	0,501

$n=7$

$|r_{05}|=0,75$

$|r_{01}|=0,87$

Средние содержания и стандартные отклонения катионов в формационных типах глауконита третичных отложений

		Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O
1	\bar{X}	3,72	0,005	0,65	1,04	0,16	0,54	0,03	0,04	0,67	2,79	0,71
	s	0,11	0,005	0,31	0,16	0,07	0,11	0,07	0,05	0,10	0,38	0,44
2	\bar{X}	3,72	0,003	0,65	1,10	0,13	0,38	0,05	0,06	0,63	2,61	0,78
	s	0,15	0,003	0,29	0,17	0,08	0,09	0,05	0,08	0,14	0,37	0,52
3	\bar{X}	3,70	0,002	0,66	1,13	0,16	0,37	0,06	0,03	0,60	2,64	—
	s	0,14	0,003	0,18	0,27	0,07	0,13	0,08	0,03	0,10	0,51	—
4	\bar{X}	3,75	—	0,42	1,25	0,19	0,38	0,04	0,09	0,64	2,55	0,27
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	\bar{X}	3,72	0,004	0,73	1,01	0,19	0,42	0,07	0,09	0,55	2,49	—
	s	0,14	0,004	0,38	0,27	0,10	0,15	0,06	0,06	0,21	0,26	—
6	\bar{X}	3,60	0,001	0,65	1,11	0,194	0,48	0,10	0,21	0,53	2,20	—
	s	0,08	0,000	0,21	0,13	0,08	0,17	0,08	0,20	0,21	0,50	—

П р и м е ч а н и е. Глауконит из формаций: 1 — терригенно-(глинисто)-известняковой; 2 — терригенно-(глинисто)-кварцевой; 3 — терригенной (Новая Зеландия); 4 — терригенно-вулканогенной кремнисто-глинистой (по Takahashi, 1939); 5 — вулканогенно-терригенной песчано-глинистой; 6 — битуминозного терригенного флиша.

алюминия нарастает от минералов терригенно-вулканогенной кремнисто-глинистой формации к терригенному флишу. Однако следует иметь в виду, что приведенные цифры соответствуют лишь тенденции, но не отвечают истинному составу неизмененных глауконитов, так как в расчет включены анализы, как отвечающие, так и не отвечающие теоретическому составу МГГ из-за примеси разбухающей фазы, как измененные, так и неизмененные. Неожиданно низким оказалось число гидроксильных анионов МГГ терригенного битуминозного флиша, близкое таковому гидротермальных и изверженных пород. Следует продолжить изучение этих глауконитов на предмет возможной связи их генезиса с поствулканической гидротермальной деятельностью.

Зональность аутигенного силикатобразования выявлена наиболее четко на территории Западно-Сибирской низменности, где Т. И. Гурова (1959) установила те же фациальные типы микроконкреций, что и Л.И. Горбунова (1950_{1, 2}) в юрских отложениях Подмосквовного бассейна: от глауконита (судя по удельному весу, поскольку содержания калия Т. И. Гурова в них не указывает) в относительно мелководных прибрежных районах моря к монтмориллониту — в более глубоководных. Глауконит отличается низким содержанием магния и высоким — трехвалентного железа, что указывает на терригенно-кварцевый состав его материнских осадков. Аллохтонные залежи глауконита установлены в Нижнем Поволжье И. А. Шамраем (1954, 1955). В большинстве других районов распространения палеогеновых глауконитов аутигенность их принимается как аксиома; однако во многих случаях для обоснования генезиса требуются дополнительные исследования.

Меловые формации

Анализируя распространение верхнемеловых глауконитов, Н. С. Шатский (1954) установил, что в этих отложениях, как и в эоценовых, сосредоточены большие массы глауконита на огромных пространствах Земли, простирающихся в виде двух глауконитовых поясов — северного и южного. Пояса локализуются от 30 до 45° земной поверхности по обе стороны

экватора и характеризуются сообществом пород, в котором глауконитовые разновидности являются закономерным и важным членом и ассоциируются с определенными типами пород, которые в других местах распространения верхнемеловых отложений имеют сугубо подчиненное значение либо не встречаются вовсе. Такими породами являются глауконито-кварцевые пески и песчаники, глауконитовые глины и алевролиты, мел и мелоподобные породы, опоки и опоквидные глины. К северному поясу относятся глауконитовые отложения Испании, Англии, Парижского бассейна, Восточных Альп, Бельгии, Голландии, Дании, ФРГ, Южной Швеции, Польши, Чехословакии, южной половины европейской части СССР (реки Днепр, Дон, Донбасс, Нижнее Поволжье, Кавказ, Копет-Даг, Заволжье), Тургайского прогиба, Кызыл-Румов, Западно-Сибирской депрессии, севера Сибирской платформы, п-ова Камчатка, островов Сахалин и Хоккайдо, Северной Америки (вдоль Атлантического побережья от Нью-Джерси до Северной Каролины, а затем полоса поворачивает на запад в штаты Теннесси, Арканзас и Техас).

К южному поясу относятся глауконитовые отложения западного и южного побережий Австралии, Новой Зеландии, южной части Южной Америки, южной части Африки и Антарктики. Этот пояс прослеживается с большими перерывами, поскольку основная часть полосы между параллелями 30 и 45° принадлежит акваториям океана.

Ниже будут рассмотрены особенности химического состава глауконита из терригенно-меловой формации верхнего мела, терригенно-известняковой и терригенно-кварцевой формаций верхнего и нижнего мела, терригенно-известняково-вулканогенной формации мелового возраста. Приводятся также составы глауконита из терригенно-известняковой и терригенно-(глинисто)-кварцевой формаций неразделенных меловых отложений.

Вначале рассмотрим некоторые общие особенности состава глауконита в терригенно-кварцевых и терригенно-карбонатных формациях мелового возраста, а затем — для верхнего и нижнего мела отдельно.

Глауконит из терригенно-(глинисто)-кварцевой формации ($K_1 + K_2$) характеризуется средними содержаниями кремния и трехвалентного железа (табл. 3.27) более низкими, чем в третичных, и, наоборот, несколько более высоким содержанием алюминия при самом низком среди глауконитов терригенных формаций числе катионов магния. Количество алюминия в них приближается к таковому из терригенно-глинистых формаций (в частности, нижнеордовикского возраста), что позволяет думать о генетической связи этих глауконитов не с кварцевыми песками, а с глинистыми осадками. На такую вероятность ранее указывал Н. С. Шатский, основываясь на общегеологических данных. Следовательно, глаукониты, столь широко развитые среди терригенно-кварцевых формаций, во многих случаях (особенно в отложениях верхнего мела) могут оказаться аллювиальными.

Железистый МГГ, отвечающий теоретическому составу собственно глауконита, замещается в глубь моря смектитом смешанного алюможелезистого (Fe^{3+}) типа; по содержанию железа он четко отличается от алюминиевых минералов этой группы (монтмориллонитов) верхнеюрских отложений центральных районов Восточно-Европейской платформы (Горбунова, 1950^{1, 2}; Корчагин, 1969). Данные, аналогичные нашим, были получены Т. И. Гуровой (1959), которая в желтовато-зеленых микроконкрециях «третьего типа», приуроченных к наиболее глубоководным глинистым отложениям верхнего мела на восточной половине Западно-Сибирской депрессии, установила почти одинаковые содержания Fe_2O_3 , равные 7—13%, и Al_2O_3 —7,8—11%. Положительная корреляция калия с двухвалентным железом и магнием (см. табл. 3.27) свидетельствует о том, что эти элементы связаны с глауконитом. Ту же тенденцию в изменениях содержаний магния подметила Т. И. Гурова в микроконкрециях из отложений верхнего мела Западной Сибири.

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконогитах турригенно-(глинисто)-кварцевых формаций мелового возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O
Ti	<u>-0,456</u>										
Al	<u>-0,778</u>	<u>0,406</u>									
Fe ³⁺	<u>-0,037</u>	<u>-0,103</u>	<u>-0,467</u>					<i>n</i> =32			
Fe ²⁺	0,196	<u>-0,135</u>	<u>-0,545</u>	0,208				<i>r</i> ₀₈₁ = 0,349			
Mg	<u>-0,122</u>	<u>-0,099</u>	<u>-0,017</u>	<u>-0,241</u>	0,279			<i>r</i> ₀₁₁ = 0,452			
Ca	<u>-0,218</u>	<u>0,351</u>	<u>0,416</u>	<u>-0,287</u>	<u>-0,656</u>	<u>-0,213</u>					
Na	0,081	<u>-0,053</u>	<u>-0,017</u>	0,063	<u>-0,481</u>	<u>-0,381</u>	<u>0,443</u>				
K	<u>0,372</u>	<u>-0,456</u>	<u>-0,682</u>	0,252	<u>0,782</u>	0,218	<u>-0,647</u>	<u>-0,315</u>			
OH	<u>-0,152</u>	<u>-0,061</u>	0,207	<u>-0,071</u>	<u>-0,247</u>	<u>-0,223</u>	0,192	<u>0,500</u>	<u>-0,179</u>		
nH ₂ O	0,061	0,013	<u>-0,175</u>	0,063	0,251	0,317	<u>-0,103</u>	<u>-0,471</u>	0,222	<u>-0,316</u>	
\bar{X}	3,646	0,016	0,854	1,017	0,163	0,332	0,065	0,091	0,530	2,609	1,037
s	0,157	0,023	0,278	0,132	0,087	0,083	0,053	0,108	0,207	0,412	0,487

Т а б л и ц а 3.28
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глаукофитах терригенно-(глинисто)-кварцевых формаций верхнемелового возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH
Ti	<u>-0,804</u>									
Al	<u>-0,780</u>	0,559					$n=12$			
Fe ³⁺	-0,010	-0,062	-0,488				$ r_{03} =0,576$			
Fe ²⁺	-0,025	0,070	-0,278	-0,002			$ r_{04} =0,708$			
Mg	-0,207	0,006	0,098	-0,266	<u>0,629</u>					
Ca	-0,227	0,375	0,288	0,096	-0,501	<u>-0,821</u>				
Na	0,518	-0,205	-0,329	0,026	<u>-0,581</u>	<u>-0,737</u>	0,461			
K	<u>0,639</u>	-0,435	<u>-0,876</u>	0,263	0,448	0,212	-0,449	0,097		
OH	0,351	-0,153	-0,061	-0,190	-0,533	-0,393	-0,278	0,062	-0,155	
\bar{X}	3,613	0,026	0,960	1,019	0,118	0,295	0,087	0,139	0,369	2,733
s	0,156	0,034	0,269	0,133	0,072	0,095	0,044	0,126	0,188	0,453

Глауконит из терригенно-(глинисто)-кварцевой формации верхнего мела изучен в Западно-Сибирской депрессии (Казанский, 1963; Николаева, 1967), на Воронежской антеклизе (Лазаренко, 1958), р. Днестр (Кропачева, Власов, Давидич, 1968), в урочище Кызыл-Сай (Формозова, 1949); анализы этих глауконитов использованы для статистических расчетов (табл. 3.28). Основная часть образцов не отвечает теоретическому составу МГГ и содержит заметную примесь разбухающего минерала (или фазы), а также гидроокислов железа, шамозита и других минералов. Многие из них оглеены (на Воронежской антеклизе) и ожелезнены (в Западно-Сибирской депрессии, где по ним нередко образуются псевдоморфозы гидроокислов железа). Ожелезнению, как правило, сопутствует окисление Fe^{2+} , из-за чего коэффициент корреляции Fe^{2+}/Mg становится невыразительным (см. табл. 3.28). В среднем составе глауконитов наблюдается более высокое содержание алюминия, чем в меловых глауконитах этой формации в целом (ср. табл. 3.27 и 3.28), что определенно свидетельствует о генетической связи глауконитов с глинистыми отложениями. На юго-восточной окраине Западно-Сибирской депрессии нам приходилось наблюдать залежи песчанистых глауконитов не только в зоне перехода алевроито-глинистых пород в пески и песчаники, но также в зоне размыва первых дольными течениями либо волнениями, усилившимися, очевидно, с ростом конседиментационных положительных структур (Николаева, 1967).

Интересные процессы изменения глауконита проявились в краевых зонах седиментационных бассейнов, где эти изменения сопровождались выносом калия, что заметно сказалось на среднем составе минералов.

Глауконит из терригенно-(глинисто)-кварцевых формаций нижнего мела изучен в Подмосковном бассейне (Желонкин, 1938; Горбунова, 1950_{1,2}), Северном Крыму (Гриваков, 1966), Прибалтике (Кажда, 1966), Болгарии (Алексиев, 1958). Около половины образцов отвечает теоретическому составу МГГ, что нашло отражение в более высоком среднем содержании в них калия (табл. 3.29) по сравнению с верхнемеловыми. Многие минералы претерпели восстановление железа; процессы окисления и ожелезнения, столь сильно изменившие первичный состав верхнемеловых глауконитов, на нижнемеловые минералы практически совсем не повлияли, что отражается на относительно повышенном среднем содержании в них двухвалентного железа. Соотношение элементов (см. табл. 3.29) приближается к теоретическому, причем в этом случае наиболее четко проявляется положительная корреляция двух- и трехвалентного железа между собой, искажающая соотношение двухвалентного железа с магнием (пример наведенной связи), что является одним из характерных отличительных признаков МГГ, образовавшихся в песчаных осадках (см. § 3).

Судя по четкой отрицательной корреляции калия с алюминием, разбухающий минерал, ассоциирующийся с глауконитом, приближается к составу алюминиевого смектита — монтмориллонита.

Состав глауконита из терригенно-известняковых формаций ($K_1 + K_2$) (табл. 3.30) сходен с составом глауконитов из терригенных формаций (см. табл. 3.27) по количеству кремния и трехвалентного железа, но отличается более низким содержанием алюминия и более высоким — магния. Однако содержания магния остаются минимальными среди глауконитов таких формаций разного возраста, как более молодых (третичных), так и более древних. (На причинах подробнее остановимся в следующем параграфе). Количество кальция и натрия в меловых глауконитах несколько повышено.

Глауконит из вулканогенно-терригенно-известняковых формаций ($K_1 + K_2$) изучен на территории Грузинской глыбы (Насидзе, 1966) и в Азербайджане (Сайтон, Хуртудян, 1965). Состав формаций отличается от предыдущих наличием примеси вулканогенного материала. Химизм глауконита изменяется при этом весьма существенно (ср. табл. 3.31 и 3.30): увеличивается содержание алюминия и магния и уменьшается — трех-

Таблица 3.29
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконитах терригенно-(глинисто)-кварцевых формаций нижнемолового возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O
Ti	0,132										
Al	<u>-0,770</u>	0,050									
Fe ³⁺	-0,050	-0,351	<u>-0,496</u>								
Fe ²⁺	0,222	-0,099	<u>-0,587</u>	-0,347							
Mg	-0,191	0,135	0,103	-0,250	-0,152						
Ca	-0,156	0,335	0,397	<u>-0,491</u>	<u>-0,650</u>	0,335					
Na	-0,147	-0,296	0,022	0,095	-0,289	0,215	0,341				
K	0,147	-0,775	<u>-0,511</u>	0,377	<u>0,931</u>	-0,204	<u>-0,712</u>	-0,380			
OH	-0,439	-0,294	0,291	0,002	0,041	0,075	0,045	0,257	0,052		
nH ₂ O	-0,008	<u>0,788</u>	0,058	-0,148	-0,023	0,079	0,300	-0,393	-0,090	-0,266	
\bar{X}	3,666	0,010	0,790	1,016	0,190	0,353	0,052	0,062	0,627	2,535	1,116
s	0,159	0,008	0,269	0,136	0,085	0,068	0,055	0,087	0,152	0,377	0,466

n=20

|r₀₆₁|=0,444|r₀₁|=0,561

Таблица 3.30
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконитах терригенно-известняковых формаций мелового возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O
Ti	-0,070										
Al	-0,311	0,218									
Fe ³⁺	-0,328	-0,266	-0,670								
Fe ²⁺	0,199	-0,213	0,030	-0,187							
Mg	-0,173	0,111	0,008	-0,238	-0,453						
Ca	-0,174	0,111	0,115	-0,259	0,181	0,113					
Na	0,078	0,262	0,011	-0,296	0,099	0,095	0,162				
K	-0,142	-0,196	-0,239	0,093	-0,126	0,392	-0,002	-0,008			
OH	0,465	-0,008	-0,222	-0,116	0,073	-0,114	-0,135	0,391	-0,061		
nH ₂ O	0,206	-0,389	-0,404	0,294	-0,450	0,251	0,427	-0,105	0,271	0,251	
\bar{X}	3,687	0,017	0,745	1,014	0,132	0,384	0,070	0,094	0,644	0,873	0,666
s	0,114	0,016	0,196	0,229	0,058	0,113	0,060	0,059	0,087	0,511	0,341

валентного железа. Несмотря на малое количество калия, рассчитанное для образцов, большинство которых не отвечает теоретическому составу МГГ и содержит примесь разбухающего минерала, средний состав их отличается от осадочных относительно пониженным числом гидроксильных анионов, тогда как в осадочных минералах уменьшение последних коррелируется с температурой катагенетических изменений (см. гл. 2). Судя по отрицательной корреляции калия с алюминием (табл. 3.31), разбухающий минерал приближается к алюминиевому смектиту. Незначительный отрицательный коэффициент корреляции двухвалентного железа с магнием при сравнительно низком содержании первого объясняется частым проявлением процесса окисления железа в этих минералах.

Глауконит из терригенно-известняковых формаций верхнего мела изучен в Дагестане (Бунин, 1968₁₋₄), Крыму (Кропачева, Власов, Давидич, 1968; Шехоткин, 1971), Израиле (Bentor, Kastner, 1965) и Богемии (Cimbalnikova, 1970_{1,2}). Около половины образцов этой выборки (табл. 3.32) отвечает теоретическому составу МГГ, часть из них подвергалась ожелезнению и окислению железа, что отразилось в пониженном содержании двухвалентного железа и необычно низком (1 : 4 вместо 1 : 3, характерного для глауконитов карбонатных формаций) отношении Fe^{2+}/Mg . Первичные соотношения катионов МГГ, таким образом, искажены примесью разбухающего минерала и процессами изменения. С железистым МГГ в этих отложениях ассоциируется алюминиевый смектит-монтмориллонит (Cimbalnikova, 1970_{1,2}, 1971₂), что свидетельствует о зональности аутигенного силикатообразования в рассматриваемых формациях.

Глауконит из терригенно-известняковых формаций нижнемелового возраста изучен в Дагестане (Горбунова, 1964; Бунин, 1968₁₋₄), на Северном Кавказе (Шамрай, Радушев, 1959) и в Израиле (Bentor, Kastner, 1965). Лишь небольшая часть образцов соответствует теоретическому составу МГГ, многие подвергались изменению: одни — окислению и ожелезнению, другие — восстановлению. Среди меловых глауконитов рассматриваемые (табл. 3.33) выделяются относительно пониженным содержанием кремния (и калия) и повышенным — алюминия, причем первые в значительной степени обусловлены ожелезнением глауконита, при котором кремний интенсивно выносятся (см. гл. 2).

Глауконит из терригенно-меловой формации, столь широко распространенной в северном и южном глауконитовых поясах, изучен на территории Среднего и Нижнего Поволжья (Глинка, 1896; Пилипенко, 1927, 1935; Желонкин, 1938; Пустовалов, 1940), северной окраины Донбасса (Шуменко, Кац, 1970), на р. Днестр (Kampioni—Zakrzewska, 1937), в Южной Прибалтике (Каждац, 1966), Южной Швеции (Hadding, 1932), Болгарии (Алексиев, 1958), США (Schneider, 1927). Лишь единичные образцы приближаются к теоретическому составу МГГ, основная же их масса содержит примесь разбухающего минерала группы смектита. Около трети образцов в выборке несут следы окисления, единичные — ожелезнения и восстановления железа. Средний состав глауконита (табл. 3.34) характеризуется высоким (таким же, как в палеогеновых) содержанием кремния и низким — алюминия и двухвалентных катионов железа и магния, что при высоком стандартном отклонении железа подтверждает неравномерность его содержания, которую мы объясняем окислением. Резкое увеличение Fe^{3+} в отдельных образцах обусловлено их ожелезнением при перемыве; природа повышенного содержания алюминия в единичных образцах остается невыясненной.

Заканчивая характеристику меловых глауконитов, следует подчеркнуть их основные особенности. Средний состав глауконитов (табл. 3.35) отличается сравнительно высоким содержанием кремния, трехвалентного железа, калия и натрия, при относительно пониженных количествах двухвалентного железа и магния. Вариации в содержаниях алюминия в значительной степени отражают генетическую связь минералов с определенным

Таблица 3.31
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконовых терригенно-вулканогенно-известняковых формациях мелового возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OII	nH ₂ O
Ti	-0,342										
Al	<u>-0,731</u>	0,506									
Fe ³⁺	0,521	-0,561	<u>-0,942</u>					$n=9$			
Fe ²⁺	0,107	-0,536	-0,461	0,352				$ r_{03} =0,666$			
Mg	-0,079	0,593	0,274	-0,442	-0,023			$ r_{01} =0,798$			
Ca	-0,558	0,002	0,373	-0,358	0,258	-0,017					
Na	-0,108	<u>0,777</u>	0,239	-0,221	-0,450	0,334	0,076				
K	0,256	<u>-0,877</u>	-0,578	0,530	<u>0,768</u>	-0,500	0,076	<u>-0,763</u>			
OH	-0,336	0,565	0,257	-0,027	-0,632	0,067	-0,399	0,369	-0,634		
nH ₂ O	-0,160	0,532	0,261	-0,142	-0,562	0,403	-0,597	0,416	<u>-0,673</u>	<u>0,762</u>	
\bar{X}	3,648	0,026	1,061	0,759	0,116	0,464	0,049	0,037	0,549	2,482	1,830
s	0,075	0,010	0,281	0,211	0,036	0,039	0,027	0,024	0,105	0,220	0,598

Таблица 3.32
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконогах терригенно-известняковых формаций верхнемелового возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OII	nH ₂ O
Ti	0,135										
Al	0,115	0,137									
Fe ³⁺	<u>-0,700</u>	<u>-0,135</u>	<u>-0,096</u>								
Fe ²⁺	0,046	0,038	0,205	-0,343							
Mg	-0,182	-0,182	<u>-0,561</u>	0,334	-0,110						
Ca	0,320	<u>0,677</u>	0,064	-0,056	0,054	-0,044					
Na	<u>-0,530</u>	0,080	-0,255	0,362	0,141	<u>0,488</u>	<u>0,111</u>				
K	-0,268	-0,471	-0,166	0,326	0,197	-0,107	-0,359	0,154			
OH	<u>0,563</u>	-0,165	0,039	-0,338	-0,062	0,146	<u>-0,431</u>	-0,316	-0,220		
nH ₂ O	<u>0,512</u>	<u>-0,667</u>	-0,159	-0,107	-0,228	0,255	<u>-0,697</u>	-0,218	0,118	<u>0,550</u>	
\bar{X}	3,691	0,010	0,695	1,070	0,110	0,424	0,063	0,024	0,686	2,606	0,853
s	0,104	0,006	0,122	0,169	0,034	0,061	0,071	0,034	0,065	0,268	0,305

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконитах терригенно-известняковых формаций нижнемелового возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH
Ti	0,158									
Al	0,129	0,406								
Fe ³⁺	-0,474	-0,450	<u>-0,844</u>						$n=15$	
Fe ²⁺	0,319	0,347	<u>0,546</u>	<u>-0,760</u>					$ r_{05} =0,514$	
Mg	-0,495	0,055	-0,019	-0,086	0,112				$ r_{01} =0,641$	
Ca	-0,082	-0,158	0,441	-0,490	0,423	0,185				
Na	0,451	-0,110	-0,091	0,006	0,138	<u>-0,562</u>	-0,361			
K	<u>-0,691</u>	0,021	-0,150	0,151	<u>-0,106</u>	<u>0,770</u>	0,277	<u>-0,575</u>		
OH	-0,350	<u>-0,552</u>	-0,375	<u>0,546</u>	<u>-0,617</u>	-0,003	0,054	<u>-0,563</u>	0,219	
\bar{X}	3,586	0,023	0,918	1,006	0,138	0,357	0,076	0,073	0,574	2,392
s	0,119	0,015	0,188	0,294	0,056	0,114	0,066	0,056	0,110	0,174

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в гнейзах и гранулитах терригенно-осевых формаций верхнеосевого возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	nH ₂ O
Ti	0,272										
Al	-0,441	0,443									
Fe ³⁺	-0,234	-0,263	-0,566								
Fe ²⁺	-0,111	0,114	0,289	-0,682							
Mg	-0,095	0,113	-0,319	-0,206	0,496						
Ca	-0,164	0,257	0,052	0,120	-0,169	-0,008					
Na	0,330	-0,431	-0,384	0,402	-0,681	-0,239	0,022				
K	-0,397	-0,087	0,084	-0,059	0,317	0,245	-0,408	-0,551			
OH	0,280	-0,237	-0,225	-0,004	-0,064	0,071	0,247	0,494	-0,508		
nH ₂ O	-0,007	0,511	-0,059	0,286	-0,445	-0,189	0,139	0,025	-0,125	-0,326	
\bar{X}	3,744	0,004	0,653	1,093	0,110	0,346	0,052	0,150	0,611	2,866	0,965
s	0,127	0,007	0,204	0,211	0,119	0,123	0,035	0,131	0,155	0,601	0,398

n= 19

|r_{ос}| = 0,456|r_{от}| = 0,575

Сравнение средних составов формационных типов глауконитов мелового возраста

		Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	ОН	H ₂ O
1	\bar{X}	3,64	0,02	0,85	1,02	0,163	0,332	0,09	0,09	0,53	2,61	1,03
	s	0,15	—	0,28	0,13	0,08	0,08	0,05	0,10	0,21	0,41	0,48
2	\bar{X}	3,61	0,03	0,96	1,02	0,148	0,295	0,09	0,15	0,37	2,73	—
	s	0,15	0,03	0,27	0,13	0,07	0,09	0,04	0,12	0,18	0,45	—
3	\bar{X}	3,66	0,01	0,79	1,01	0,19	0,35	0,08	0,06	0,63	2,53	1,11
	s	0,16	0,008	0,27	0,13	0,08	0,07	0,05	0,08	0,15	0,38	0,46
4	\bar{X}	3,65	0,026	1,06	0,76	0,116	0,464	0,05	0,04	0,55	2,48	1,83
	s	0,07	0,01	0,28	0,21	0,04	0,04	0,03	0,02	0,10	0,22	0,59
5	\bar{X}	3,69	0,02	0,74	1,01	0,132	0,384	0,07	0,11	0,64	2,87	0,66
	s	0,11	0,01	0,19	0,23	0,06	0,11	0,06	0,10	0,09	0,51	0,34
6	\bar{X}	3,69	0,01	0,69	1,07	0,140	0,424	0,06	0,03	0,68	2,60	0,85
	s	0,10	0,006	0,12	0,17	0,03	0,06	0,07	0,03	0,06	0,27	0,35
7	\bar{X}	3,59	0,04	0,92	1,01	0,138	0,357	0,09	0,09	0,57	2,39	—
	s	0,12	0,01	0,19	0,29	0,05	0,11	0,06	0,05	0,11	0,17	—
8	\bar{X}	3,74	0,02	0,65	1,09	0,110	0,346	0,06	0,17	0,61	2,86	0,96
	s	0,13	0,07	0,20	0,21	0,12	0,12	0,03	0,13	0,15	0,60	0,40

Ф о р м а ц и и: 1 — терригенно-кварцевая; 2 — та же, верхний мел; 3 — та же, нижний мел; 4 — терригенно-вулканогенно-известняковая; 5 — терригенно-известняковая; 6 — та же, верхний мел; 7 — та же, нижний мел; 8 — терригенно-меловая.

типом материнских осадков. Высокие содержания этого элемента присущи глауконитам терригенно-глинистых отложений верхнего мела, которые мы находим сейчас в аллохтонных залежах среди кварцевых песков и песчаников. Повышенным содержанием алюминия характеризуются также глаукониты из вулканогенно-терригенно-известняковой формации. В них относительно повышено по сравнению с другими меловыми глауконитами количество магния.

Во всех формациях отмечаются микроконкреции, отвечающие теоретическому составу МГГ, а также отклоняющиеся от последних из-за примеси в них других минеральных фаз, главным образом смектитов. Состав этих смектитов в терригенно-кварцевых формациях верхнего мела алюмо-железистый, примерно с равным заселением октаэдрических позиций катионами того и другого типа, в терригенно-известняковых и вулканогенно-терригенно-известняковых — алюминиевый. В терригенно-меловой формации состав смектита, по-видимому, такой же, как в терригенно-кварцевых. Максимумы образования глауконитовых и смектитовых микроконкреций разобщены в пространстве, что свидетельствует о первичной зональности аутигенного силикатообразования. Нахождение смеси микроконкреций разного состава (от 100% МГГ до 100% смектита; Кропачева и др., 1968) в одном образце скорее всего свидетельствует об аллохтонных находениях по крайней мере одного из двух типов микроконкреций и о перемыве, возможно на месте своего образования, микроконкреций второго типа.

Во всех формациях МГГ несут признаки изменения, наиболее характерными среди которых являются ожелезнение и окисление двухвалентного железа; реже они подвергались оглеению и восстановлению железа. С нарастающим интенсивности изменений отчетливо усиливается вынос из минералов кремния и калия. Самые сильные изменения претерпели глаукониты терригенно-(глинисто)-кварцевых формаций верхнего мела и,

по-видимому, терригенно-меловых; в остальных формациях минералы претерпели не столь интенсивные изменения; в них наряду с измененными отмечаются неизменные разновидности.

Юрские формации

В юрских (преимущественно верхнего отдела) отложениях глауконит довольно широко распространен на Восточно-Европейской платформе, в центральных, северо- и юго-восточных и юго-западных ее районах (Бушинский, 1937; 1954; Казаков, 1938; Казаков, Исаков, 1940; Горбунова, 1950_{1,2}; Гиммельфарб, 1965; Канский, 1966; Корчагин, 1969), на Западно-Сибирской низменности (Казаринов, 1958; Гольберт, 1966), на севере Сибирской платформы (Сакс и др., 1963; Запорожцева, 1954; Ронкина, 1965; Каплан, Николаева, 1975), в южных районах Западной Европы (Атанасов, 1962; Gygi, McDowell, 1970) и Англии (Allen, Dedson, Rex, 1964), в Северной Америке (Imlay, 1949). Минералогические исследования, насколько удалось собрать о них сведения, проведены в центральных районах Восточно-Европейской и на севере Сибирской платформ. На севере Сибирской платформы широко распространена смесь аутигенных силикатов (шамозит, вермикулит, глауконит, монтмориллонит) и смешанослойные минералы типа шамозит-вермикулит, вермикулит-глауконит и глауконит-монтмориллонит по профилю от берега в глубь моря (Каплан, Николаева, 1975). Разновидности, отвечающие теоретическому составу МГГ в этом районе не установлены из-за палеогеографических особенностей бассейна (опресненность воды и нестабильность условий седиментации, сопровождавшейся постоянными перемывами осадков).

Минералы, соответствующие теоретическому составу глауконита, встречаются в глауконитоносных терригенных формациях центральных районов Восточно-Европейской платформы и в терригенно-известняковой формации в Болгарии. Л. И. Горбунова (1950_{1,2}), детально исследовав глаукониты Подмосковского бассейна, впервые установила широко подтвержденную другими исследователями зональность аутигенного силикатообразования по профилю от берега в глубь моря — от глауконита к монтмориллониту. Продолжив исследование силикатных микроконкреций в прилегающих районах Поволжья, В. В. Корчагин (1969) установил те же, что и в Подмосковном бассейне, типы, однако автор подчеркивает, что каждый тип не имеет строгой фациальной приуроченности, во всех изученных образцах отмечаются зерна двух, а нередко и трех типов.

Фактически смесь зерен разного типа наблюдала и Л. И. Горбунова (1950₂, с. 73, табл. 2). Преобладающая фракция с узким интервалом удельного веса составляет в образцах, по ее данным, от 96,9 до 33,4%. В последнем образце отмечаются зерна с удельным весом от 2,6 до 3,0. Более того, Л. И. Горбунова отмечала и зональное строение отдельных зерен, выделяя в них до трех концентрических зон разных минералов — глауконита и монтмориллонита. Такие вариации состава Л. И. Горбунова показала для аутигенных силикатов, что теоретически вполне допустимо, так как с изменением окислительно-восстановительного потенциала от отрицательных значений к положительным должно прекращаться образование глауконита и начинаться формирование монтмориллонита, а изменение потенциала в зоне мелководья может происходить очень легко. Однако с этих позиций трудно объяснить еще одну особенность рассматриваемых микроконкреционных силикатов, которую предыдущие исследователи охарактеризовали сугубо формально, а именно — форма зерен.

В работах Л. И. Горбуновой и В. В. Корчагина фактически не анализируется форма зерен этих минералов, а она о многом говорит. Судя по снимкам шлифов и описаниям в тексте (Горбунова, 1950₂), среди наиболее крупных зерен преобладает лопастная форма с глубокими трещинами;

более мелкие имеют неправильную, обломочную, в том числе угловатую (до остроугольной) форму и так же часто разбиты трещинами. По-видимому, в основной массе микроконкреции являются не аутигенными, а претерпевшими перемыв, изменение и механическое разрушение. Сохранившаяся, однако, первичная (реликтовая) зональность аутигенного силикатообразования позволяет предполагать, что перемыв зерен происходил в основном на месте их образования, т. е. что они являются аллотигенными.

Для статистического анализа данные по минералогии оказались слишком малочисленными.

Нижнепалеозойские формации

В нижнепалеозойских толщах глауконит довольно широко распространен, однако высокие концентрации, какие обычно встречаются в мезозое и кайнозое, в них редки. Относительно повышенные содержания и сравнительно большая частота встречаемости МГГ характерны для отложений нижнего ордовика и нижнего кембрия, реже они отмечаются, и как правило в небольшом количестве, в породах среднего и верхнего отделов этих периодов.

С давних времен нижнепалеозойские глауконитоносные толщи северо-запада Восточно-Европейской платформы привлекали к себе внимание многих исследователей, изучавших как общие вопросы геологии, стратиграфии и палеогеографии этих районов (Orviku, 1940; Алихова, 1953, 1957, 1960_{1, 2}; Орпк, 1956; Соколов, 1965; Мянниль, 1966; Хазанович, 1968) так и занимавшихся минералогическим анализом глауконита (Глинка, 1896; Костылева, 1926; Казаков, 1962; Феношина и др., 1966; Николаева, Бородаевская и др., 1971; Фирсов, Николаева и др., 1971).

Сведения о распространении глауконита на Сибирской платформе получены при геолого-съемочных работах и обобщены многими исследователями, изучавшими стратиграфию и литологию отдельных регионов либо платформы в целом (Одинцов, 1954; Андреева, 1955; Никифорова, 1955; Никифорова, Андреева, 1961; Мягкова и др., 1963; Занин, 1971; Марков, 1970; Жарков, Скрипин, 1971; Рабиханукаева, 1971; Стратиграфия ордовика..., 1975), во многих работах В. И. Бгатова и многочисленных отчетных рукописях геологов Красноярского и Иркутского геологических управлений. На Сибирской платформе минералогические исследования глауконита в течение 10 последних лет проводила наша группа (Николаева и др., 1969; Глауконит в современных, нижнепалеозойских..., 1971; Кристаллохимия и парагенезы..., 1975).

Неоднократно публиковались данные по минералогии и генезису глауконитов Швеции (Sahlbom, 1916; Hadding, 1932; Burst, 1958₁). Всего 3 анализа имеются в нашем распоряжении по глауконитам США (Schneider, 1927; Hendriks, Ross, 1944; Burst, 1958₁). Какие-либо результаты исследования нижнепалеозойских глауконитов Африки, Америки и других районов их распространения в настоящее время нам неизвестны.

Поскольку полнее изучены нижнеордовикские глаукониты, с них и начнем характеристику нижнепалеозойских минералов этой группы.

В ордовикских отложениях мы различаем три типа глауконитоносных формаций: терригенно-глинистую, терригенно-известняковую и терригенно-доломитово-известняковую. Глауконит нередко встречается также в песчаниках терригенно-кварцевой формации, но, как показали наши исследования (Николаева, Бородаевская и др., 1971; Бородаевская, 1975), в большинстве случаев в этих породах он либо образует терригенную примесь (т. е. находится не в первичном залегании, а во вторичном), либо образует тонкие сростки и смеси с хлоритом и каолином, что свидетельствует о среде, неблагоприятной для образования глауконита. Очень редко удается установить генетическую связь глауконита с песчаными по-

родами терригенно-кварцевых формаций прибрежных участков ордовикского бассейна на юго-востоке и юго-западе Сибирской платформы (бассейны рек Киренги, Чуны и Бирюсы).

Изучая морфологию зерен, мы (Николаева, Бородаевская и др., 1971) обратили внимание на то, что многие из них несут признаки изменения, интенсивность которых удалось различать не только на отдельных образцах, но и картировать на больших территориях — юг Сибирской и северо-запад Восточно-Европейской платформ (см. рис. 3—5 в названной выше работе). Так, на юге Сибирской платформы степень изменения минералов нарастает от периферийных районов к центральным и от западной половины к восточной. На северо-западе Восточно-Европейской платформы (в пределах Эстонской ССР и Ленинградской области) сильнее всего изменения проявляются вблизи границы этих двух административных подразделений нашей страны, снижаясь к западным районам Эстонской ССР и восточным Ленинградской области.

Химизм изменений был раскрыт нами ранее не в полной мере, поскольку в лучшем случае удавалось раздельно анализировать минералы измененные и неизмененные (а скорее всего — измененные в разной степени). Пределы вариаций первичного химического состава аутигенных глауконитов в зависимости от условий их образования, которые в данной работе устанавливаются на основе расчета формационных типов, ранее не были установлены. Кроме того, для сравнения были приняты валовые химические анализы (содержания окислов, %), не пересчитанные на кристаллохимическую формулу. По валовым анализам с разной степенью очевидности распознается привнос и вынос элементов с разными атомными весами — более четко для тяжелых и менее четко — для легких. Поэтому надежно удавалось фиксировать наиболее сильные изменения минералов, в первую очередь вынос железа, а по мере нарастания интенсивности реакций (или времени их воздействия на минералы) — калия, кремния и других элементов (вплоть до полного растворения микроконкреций). Во многих случаях устанавливалось замещение трехвалентного железа алюминием.

Примененные для изучения изменений минерала метод типоморфных элементов и корреляционный анализ наиболее полно раскрывают общие закономерности этих процессов в разных формациях, что в свою очередь позволяет уточнить историю формирования и самих вмещающих пород.

Глауконит терригенно-глинистой формации изучен в районах Прибалтики, на территории СССР (Эстонская ССР и Ленинградская область) и Южной Швеции. Кроме наших анализов использовались данные других исследователей (Глинка, 1896; Sahlbom, 1916; Костылева, 1926; Hadding, 1932; Казаков, 1962; Феношина и др., 1966). Почти на всей территории распространения формация представлена глауконититами (латорпского и мяэжюльского горизонтов стратиграфической схемы) с прослоями и линзами глинистого материала, местами с примесью песчинок кварца, реже — карбоната, пирита и фосфата кальция. По простиранию к центральным частям Елгавского прогиба глауконититы замещаются глинами, слабо карбонатными и содержащими незначительную примесь зерен глауконита.

Глаукониты несут многочисленные признаки перемыва и сортировки материала: размер микроконкреций варьирует однотипно с размером частичек кварца, породы слоистые, притом нередко волнисто- и косослоистые; отмечаются площади, где глауконитит почти нацело слагается обломками микроконкреций, как правило, хорошо отсортированными по размеру, близкому к размеру зерен кварца. Эти глауконититы — прекрасный пример аллохтонных концентраций глауконита. Генетическая связь глауконита с глинистыми осадками (а не с какими-либо другими) устанавливается как по прослоям глины и по примеси глинистого материала, так и по фациальному переходу глауконитов в глины. Последние содержат примесь кальцита. Была ли характерна известковистость для глин, в ко-

торых образовывался глауконит, остается не выясненным, однако, судя по его химическому составу (см. ниже), это не исключено.

Основная масса проанализированных образцов соответствует теоретическому составу МГГ. Около двух третей образцов несут признаки изменения: окисления и восстановления железа, оглеения и ожелезнения. Три первые реакции отчетливо проявляются в отложениях на востоке Эстонской ССР и на западе и юге Ленинградской области, т. е. в той зоне, где мы указывали ранее наиболее интенсивную степень изменения глауконита, наблюдавшуюся визуально (Николаева, Бородаевская и др., 1971). Это обнажение у водопада Тырвае, месторождения Кингисепп, у д. Поповка, на р. Тосно. Целая серия признаков фиксирует длительное существование на этой территории условий конседиментационного перемыва осадков: оболочные песчаники обогащены обломками раковин, причем мощность песков и концентрация раковин повышена; диктионемовые сланцы имеют резко сокращенную мощность, а местами почти полностью отсутствуют, тогда глауконитоносный горизонт ложится на песчаники; глауконититы содержат много обломочных зерен, а отдельные прослои (у водопада Тырвае) слагаются нацело обломками микроконкреций. Глауконитоносный горизонт и подстилающие их тонкие прослои диктионемовых сланцев (а также верхние слои оболочных песчаников) переполнены конкрециями пирита.

Очевидно, в период образования этих конкреций происходило восстановление двухвалентного железа в глауконите. В дальнейшем конкреции пирита подвергались окислению, покрывались корочками гидроокислов железа, а во вмещающей их породе появлялись пятна, разводы и подтеки буровато-желтой и совсем светлой окраски, вплоть до белой, возникшие, очевидно, в результате реакции с породой серной кислоты, образовавшейся в результате окисления пирита. В разрезах можно наблюдать полностью отбеленные породы без остатков конкреций, а также слабее измененные породы с остатками в разной степени окисленных конкреций пирита. Не исключено, что сейчас мы фиксируем следы прошедшего, по-видимому, очень сильного процесса изменения осадочных пород: сернокислотного выветривания и оглеения (глауконита), при этом агентами того и другого был, по-видимому, водородный протон (оксоний) серной кислоты, но концентрация его в растворе была различной: более высокая для первой реакции и более низкая — для второй.

Изменение глауконита под воздействием реакций этих двух типов происходит по-разному: в первом случае (когда глауконит находится непосредственно в среде разлагающейся конкреции) от него остается лишь хрупкий кремневый каркас белого цвета, во втором (когда глауконит лежит на некотором расстоянии от таких конкреций) — он приобретает светло-зеленую окраску под влиянием реакции оглеения, при которой в кислой среде происходит замещение трехвалентного железа алюминием, а двухвалентное железо окисляется (и (или) тоже замещается алюминием). С удалением от зоны развития окисления конкреций пирита (к западу Эстонской ССР и востоку Ленинградской области) процесс оглеения глауконита затухает и этот минерал несет лишь следы восстановления железа. Так в районе месторождения Маарду и г. Таллина проявлялся в основном процесс восстановления железа, оглеение отмечалось реже.

Окисление железа и ожелезнение, сопровождающееся замещением алюминия трехвалентным железом, наиболее четко проявились на территории Швеции, что фиксируется по анализам из работы А. Хаддингга (Hadding, 1932).

Средние содержания элементов в глауконите терригенно-глинистой формации рассматриваемого региона (табл. 3.36) приближаются к составу неизменной разновидности.

Число катионов алюминия возрастает при оглеении до 1,29 ф. е., трехвалентного железа при ожелезнении — до 1,36 ф. е.; если среднее

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глаукогнитах
возраста **терригенно-глинистых формаций нижнеордовикского** **Т а б л и ц а 3.36**

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	F	nH ₂ O
Ti	-0,064												
Al	0,110	-0,037											
Fe ³⁺	<u>-0,443</u>	-0,016	<u>-0,885</u>							$n=36$			
Fe ²⁺	0,279	0,033	-0,069	-0,267						$ r_{05} =0,328$			
Mg	<u>-0,345</u>	<u>0,359</u>	-0,313	0,194	0,174					$ r_{01} =0,429$			
Ca	-0,253	-0,017	0,091	0,038	<u>-0,407</u>	-0,013							
Na	-0,234	0,029	-0,127	0,243	-0,164	-0,187	-0,113						
K	0,027	<u>-0,415</u>	-0,086	0,100	-0,204	-0,151	0,361	-0,581					
Li	-0,236	0,511	0,012	0,018	0,032	0,291	-0,008	-0,085	-0,288				
OH	0,102	0,008	0,159	-0,135	-0,015	-0,145	-0,153	0,503	-0,567	-0,076			
F	0,039	<u>0,501</u>	-0,078	-0,018	0,092	0,367	-0,152	-0,228	-0,189	0,636	0,200		
nH ₂ O	-0,159	-0,270	<u>0,338</u>	-0,059	<u>-0,496</u>	<u>-0,548</u>	0,174	0,244	0,023	0,239	0,160	-0,092	
\bar{x}	3,684	0,008	0,929	0,833	0,168	0,395	0,031	0,038	0,732	0,003	2,390	0,016	0,488
s	0,052	0,005	0,157	0,164	0,063	0,061	0,035	0,072	0,061	0,005	0,284	0,020	0,382

отношение Fe^{2+}/Mg равно 1 : 2,4, то в окисленных минералах оно приближается к 1 : 15, а в восстановленных — 1 : 1,2 (приведены крайние значения) в нашем распоряжении значения).

Соотношения катионов несколько отклонены от таковых, характерных для МГГ в целом: ослаблена положительная корреляция магния с двухвалентным железом, что обусловлено проявлением процессов окисления и восстановления последнего и усилена отрицательная корреляция алюминия с трехвалентным железом в результате проявления процессов обогащения алюминием и ожелезнения минерала.

При столь значительных изменениях минерала все реакции замещения проходят в октаэдрическом слое, тогда как межслоевой калий остается практически без движения до начала растворения.

Глауконит терригенно-известняковой формации изучен нами на окраинах Сибирской платформы (бассейн р. Киренги с притоками, среднее течение р. Лены, нижнее течение рек Подкаменная Тунгуска, Ангара с притоками Чуна и Бирюса, где они приурочены к отложениям устькутской и чуньской свит). В разрезах нижнеордовикских отложений этих районов можно встретить глауконит не только в известняках, но и в песчаниках, алевролитах, глинах, но, как показали исследования З. В. Бородаевской (1975) и наши, только в известняках наблюдаются аутигенные разновидности этих минералов, тогда как в породах других типов они являются терригенными образованиями, перемытыми из известняков.

Основная часть образцов соответствует теоретическому составу МГГ, около половины из них несет признаки изменения: окисления и восстановления железа и оглеения. Процессы изменения приводят к отклонению состава минерала от приведенных (табл. 3.37) средних содержаний Al до 1,34 ф. е., Fe^{3+} до 1,19 ф. е., отношение Fe^{2+}/Mg , равное 1 : 2,7 для среднего состава глауконита, возрастает в восстановленных до 1 : 1,8. Такие минералы ассоциируются обычно с пиритом, окисление которого ведет к изменениям глауконита, аналогичным таковым в описанной выше терригенно-глинистой формации.

Глауконит терригенно-доломитово-известняковой формации изучен в центральных и восточных районах Сибирской платформы, а также в волховском и кундаском горизонтах северо-запада Восточно-Европейской платформы. Основная часть образцов соответствует теоретическому составу МГГ, около половины несут признаки изменения. Средний состав (табл. 3.38) выделяется среди ордовикских глауконитов максимальным содержанием магния при относительно пониженном содержании кремния и алюминия. Отношение Fe^{2+}/Mg , равное 1 : 3,2, отклоняется от средних значений, характерных как для МГГ известняковых, так и для терригенно-гипсоносно-доломитовых формаций кембрия. В тех и других оно обычно варьирует в пределах 1 : 2,6—1 : 3,0. Отклонение этого отношения в пользу избыточного магния (см. рис. 3.14) показывает, что изменение минерала связано с внедрением в решетку элемента, в основном замещающего трехвалентное железо. Внедрение магния происходит, по-видимому, в процессе постседиментационной доломитизации карбонатных пород. Кроме этого, МГГ в терригенно-доломитово-известняковой формации несут признаки других процессов изменения — восстановления (с образованием пирита) и оглеения (происходившем, очевидно, в связи с окислением последнего).

Любопытные различия МГГ рассматриваемой группы формаций намечаются на разных регионах: на северо-западе Восточно-Европейской платформы (табл. 3.39) и на Сибирской платформе (табл. 3.40): на первом средние содержания магния значительно ниже средних для формаций в целом, на втором — выше. В Прибалтике МГГ терригенно-глинистой и терригенно-доломитово-известняковой формаций (табл. 3.41) сходны между собой по количеству магния, но различаются по содержанию двух- и трехвалентного железа и алюминия так же, как различаются между со-

Таблица 3.37
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глауконитах терригенно-известняковых формаций нижнего ордовика

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	F
Ti	<u>-0,668</u>											
Al	<u>-0,624</u>	0,475										
Fe ³⁺	0,188	-0,310	<u>-0,710</u>					$n=16$				
Fe ²⁺	0,298	-0,162	-0,425	-0,177				$ r_{05} =0,497$				
Mg	-0,065	0,132	-0,125	-0,429	<u>0,652</u>			$ r_{01} =0,623$				
Ca	-0,086	0,175	-0,310	0,108	0,215	0,399						
Na	-0,062	-0,161	0,072	0,044	-0,034	-0,251	0,140					
K	-0,166	0,155	0,148	0,119	-0,424	-0,420	-0,023	0,231				
Li	-0,106	0,148	0,458	-0,342	-0,267	-0,155	-0,448	-0,344	-0,035			
OH	0,003	-0,062	-0,010	0,203	-0,397	-0,278	-0,146	0,047	0,363	-0,079		
F	0,214	-0,152	-0,363	-0,209	<u>0,797</u>	<u>0,772</u>	0,294	-0,103	-0,343	<u>-0,516</u>	-0,253	
\bar{X}	3,632	0,014	0,809	0,957	0,185	0,485	0,019	0,016	0,716	0,013	2,448	0,043
s	0,078	0,013	0,206	0,171	0,066	0,119	0,018	0,012	0,043	0,009	0,254	0,058

Таблица 3.38
Средние содержания и соотношения элементов в глаукогнитах терригенно-доломитово-известняковой формации нижнего ордовика

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	F	nH ₂ O
Ti	0,207												
Al	-0,078	0,073											
Fe ³⁺	-0,328	-0,099	-0,791										
Fe ²⁺	0,191	-0,023	0,027	-0,415									
Mg	-0,154	-0,238	-0,097	-0,290	0,413								
Ca	-0,478	-0,125	-0,240	0,475	-0,364	-0,130							
Na	-0,159	-0,204	0,291	-0,310	0,127	0,305	-0,212						
K	-0,239	0,394	-0,099	0,254	-0,166	-0,236	0,185	0,017					
Li	-0,035	0,293	-0,185	-0,120	0,340	0,622	-0,078	0,131	-0,047				
OH	-0,061	-0,145	0,050	-0,160	0,218	0,308	-0,241	0,332	0,009	0,242			
F	-0,124	-0,243	0,118	-0,304	0,449	0,485	-0,192	0,364	0,089	0,523	0,028		
nH ₂ O	-0,206	-0,481	-0,035	0,065	-0,019	0,239	-0,062	0,362	0,001	0,314	0,481	0,154	
\bar{X}	3,599	0,041	0,861	0,942	0,165	0,522	0,027	0,012	0,703	0,017	2,517	0,069	0,705
s	0,073	0,015	0,183	0,206	0,052	0,130	0,023	0,006	0,061	0,015	0,175	0,068	0,223

Т а б л и ц а 3.39
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глаукопитах терригенно-доломитово-известняковой формации нижне-го ордовика Восточно-Европейской платформы

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	F
Ti	0,449											
Al	<u>0,578</u>	-0,116										
Fe ³⁺	<u>-0,760</u>	-0,134	<u>-0,902</u>						$n=15$			
Fe ²⁺	0,029	-0,006	0,026	-0,250					$ r_{05} =0,514$			
Mg	-0,132	-0,337	0,168	-0,252	0,039				$ r_{01} =0,641$			
Ca	<u>-0,841</u>	-0,135	<u>-0,540</u>	<u>0,680</u>	-0,191	-0,032						
Na	-0,199	-0,248	-0,478	0,499	-0,174	0,045	-0,058					
K	0,022	<u>-0,657</u>	0,207	0,148	0,006	0,250	-0,126	-0,161				
Li	-0,542	-0,398	0,016	0,096	0,282	0,375	0,340	0,104	-0,175			
OH	0,079	-0,109	0,039	-0,222	0,490	0,430	-0,315	0,223	0,037	0,415		
F	0,105	-0,199	<u>0,586</u>	-0,507	<u>0,578</u>	-0,028	-0,305	-0,417	-0,013	0,437	0,175	
\bar{X}	3,581	0,013	0,884	1,020	0,151	0,395	0,030	0,010	0,745	0,008	2,448	0,046
s	0,049	0,023	0,120	0,169	0,060	0,055	0,028	0,004	0,039	0,006	0,161	0,052

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глаукогитах терригенно-доломитово-известняковой формации нижнего ордовика Сибирской платформы

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	F	nH ₂ O
Ti	0,202												
Al	-0,173	0,268											
Fe ³⁺	-0,187	-0,232	-0,849										
Fe ²⁺	0,225	0,026	0,059	-0,464									
U ₂	-0,442	-0,264	-0,080	-0,118	0,545								
Ca	-0,364	-0,184	-0,165	0,379	-0,503	-0,110							
Na	-0,197	-0,265	-0,442	-0,451	0,201	0,286	-0,279						
K	-0,216	-0,765	-0,234	0,213	-0,116	0,175	0,300	0,177					
Li	-0,093	-0,447	-0,183	-0,003	0,333	0,484	-0,127	0,050	0,284				
OH	-0,177	-0,169	0,092	-0,039	-0,018	0,095	-0,169	0,324	0,229	0,093			
F	-0,238	-0,373	0,054	-0,180	0,369	0,546	-0,117	0,492	0,343	0,496	-0,121		
nH ₂ O	0,212	-0,441	-0,093	-0,086	0,108	0,289	-0,217	0,421	0,233	0,336	0,701	0,137	
\bar{x}	3,608	0,009	0,849	0,901	0,773	0,587	0,025	0,013	0,682	0,022	2,553	0,081	0,717
s	0,082	0,007	0,209	0,215	0,046	0,108	0,020	0,007	0,060	0,016	0,174	0,072	0,143

Сравнение средних составов формационных типов минералов группы глауконита ордовикского возраста

		Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	OH	H ₂ O
1	\bar{X}	3,68	0,008	0,93	0,83	0,168	0,395	0,03	0,04	0,73	2,39	0,49
	s	0,05	0,005	0,16	0,16	0,06	0,06	0,03	0,07	0,06	0,28	0,38
2	\bar{X}	3,63	0,01	0,81	0,96	0,185	0,485	0,02	0,02	0,72	2,45	—
	s	0,08	0,01	0,20	0,17	0,06	0,12	0,01	0,01	0,04	0,25	—
3	\bar{X}	3,60	0,01	0,86	0,94	0,165	0,522	0,03	0,01	0,70	2,52	0,70
	s	0,07	0,01	0,18	0,20	0,05	0,13	0,02	0,006	0,06	0,17	0,22
4	\bar{X}	3,58	0,01	0,88	1,02	0,151	0,395	0,03	0,01	0,74	2,45	—
	s	0,05	0,02	0,12	0,17	0,06	0,05	0,03	0,004	0,04	0,16	—
5	\bar{X}	3,60	0,009	0,85	0,90	0,173	0,587	0,02	0,01	0,68	2,55	0,72
	s	0,08	0,007	0,21	0,21	0,05	0,10	0,02	0,01	0,06	0,17	0,14

Ф о р м а ц и и: 1 — терригенно-глинистая; 2 — терригенно-известняковая; 3 — терригенно-доломитово-известняковая; 4 — та же северо-запада Восточно-Европейской платформы; 5 — та же Сибирской платформы.

бой МГГ из комплекса терригенно-глинистых и терригенно-карбонатных формаций в целом. В МГГ терригенно-известняковой формации Сибирской платформы отмечаются более высокие содержания Fe²⁺ и Mg (табл. 3.41), чем в терригенно-известняково-доломитовой формации Прибалтики, однако более низкие, чем в формации последнего типа на Сибирской платформе. Таким образом, отличительной особенностью МГГ Сибирской платформы в целом являются повышенные содержания двухвалентного железа и магния, которые можно объяснить повышенной соленостью морской воды в этом регионе.

Отношения Fe²⁺/Mg также не остаются постоянными для средних содержаний этих элементов в разных формациях различных регионов: в терригенно-известняковой на Сибирской платформе и терригенно-доломитово-известняковой на Восточно-Европейской платформе они близки (1 : 2,61 и 1 : 2,62 соответственно). Для доломитово-известняковой формации суммарной выборки и Сибирской платформы отдельно отношение изменяется в сторону избыточного магния (1 : 3,2 и 1 : 3,4 соответственно). Первые две формации преимущественно сероцветные, в них преобладают изменения МГГ, сопровождающиеся восстановлением железа. Терригенно-доломитово-известняковая формация Сибирской платформы имеет пестроцветную окраску, причем в значительной степени эта окраска является вторичной, обусловленной окислением соединений двухвалентного железа, в том числе МГГ и пирита. Кроме того, в этой формации широко проявлены процессы вторичной доломитизации пород, при которой МГГ, по-видимому, подвергались замещению магнием. Таким образом, МГГ в терригенно-доломитово-известняковой формации претерпели сложную историю преобразования: восстановление и окисление железа, сопровождавшееся нередко разложением пирита и оглеением МГГ, и, по-видимому, замещение магнием. Процессы изменения проявились широко, регионально, поэтому почти на всей площади распространения формации МГГ являются измененными, нередко сильно измененными, что ранее фиксировалось нами по многочисленным признакам визуально (Николаева, Бородавская и др., 1971).

В кембрийских отложениях МГГ также изучены недостаточно. На территории СССР они распространены на северо-западе Восточно-Европейской платформы, в Малом Каратау, во многих районах Сибирской платформы, где они отчетливо тяготеют к окраинным участкам кембрийского моря,

а также склонам древних щитов, которые в кембрийское время представляли собой довольно крупные острова. Эти минералы распространены в Южной Швеции, Северной Африке, на территории КНР и Северной Америки. Минералогические исследования проведены лишь на территории СССР (наши данные) и в США (Schneider, 1927; Hendriks, Ross, 1941; Burst, 1958₁). Другими сведениями по минералогии кембрийских глаукоцитов мы не располагаем.

Минералы группы глауконита изучены в глаукоцитоносных формациях пяти типов: терригенно-кварцевой и терригенно-глинистой, известняково-терригенно-кварцевой, терригенно-известняково-доломитовой и гипсоносно-доломитовой. Наиболее представительной оказалась выборка анализов минералов пестроцветной терригенно-известняково-доломитовой формации, остальные формации охарактеризованы 2—4 анализами каждая, поэтому статистической обработке эти данные не подвергались. Судя по химическому составу отдельных проб, кембрийские МГГ очень сходны с ордовикскими в однотипных формациях, районы распространения которых оказываются близкими. На северо-востоке Восточно-Европейской платформы глаукоцит залегает в «синих» глинах, на окраинах Сибирской платформы — в сероцветных терригенно-кварцевых и красноцветных известняково-терригенно-кварцевых формациях, в центральных районах Сибирской платформы — в пестроцветной терригенно-известняково-доломитовой и белоцветной гипсоносно-доломитовой формациях. В последней состав аутигенных силикатов весьма специфичен и, несмотря на малое число анализов, мы приводим результаты их статистической обработки (табл. 3.42). Эти минералы отвечают магниевому виду нашей классификации МГГ — булайиниту, Fe^{3+} разновидности, соответствуют теоретическому составу МГГ, однако несут внешние признаки изменения, химическая природа которых полностью не раскрыта. При максимальных содержаниях магния можно видеть и предельно высокой для осадочных минералов количество двухвалентного железа; между собой эти элементы связаны положительно. Кремний и алюминий отрицательно коррелируются с калием и трех- и двухвалентным железом, указывая на возможные замещения в тетраэдрах $Si \rightarrow Fe^{3+}$ и $Al \rightarrow Fe^{2+}$ с компенсацией положительного заряда избытком калия. В большинстве случаев, как было показано выше (гл. 2), при анализе реакций изменения МГГ в целом, а также проявления этих изменений в отложениях разного возраста, замещение кремния трехвалентным железом очень характерно для измененных разновидностей рассматриваемых минералов, подвергнувшихся главным образом окислению двухвалентного железа и ожелезнению.

МГГ терригенно-доломитово-известняковой формации изучены нами на западном склоне Анабарского щита, на Алданском щите и в Малом Каратау. Основная масса образцов соответствует теоретическому составу МГГ. Практически все они изменены, однако степень преобразования такова, что основные черты их первичного состава сохраняются, и они сходны с МГГ других нижнепалеозойских формаций терригенно-карбонатного комплекса, отличаясь от них некоторым превышением алюминия над трехвалентным железом (табл. 3.43). Однако в самом основании кембрия часто встречаются перебитые из вендских отложений алюминиевые минералы рассматриваемой группы — сколиты (Николаева, Бородаевская, Сухаренко, 1975) в смеси с обычными для нижнего кембрия железистыми глаукоцитами. Поэтому повышенные средние содержания алюминия по валовым пробам без разделения их на минеральные (они же возрастные и генетические) разновидности не могут в настоящее время рассматриваться в качестве характерной особенности химизма нижнекембрийских МГГ рассматриваемой формации. Соотношения двухвалентного железа и магния несколько отклоняются в отдельных пробах от средних значений в связи с резким колебанием первого, количество которого увеличивалось при реакции восстановления и уменьшалось при окислении, которым подвергались минералы данной формации.

Таблица 3.42
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в минералах группы глауконита гипсоносно-доломитовой формации нижнего кембрия

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	F	nH ₂ O
Ti	0,451												
Al	0,694	0,956											
Fe ³⁺	-0,996	-0,530	-0,756										
Fe ²⁺	-0,853	-0,351	-0,968	0,896									
Mg	-0,507	-0,998	-0,973	0,583	0,883								
Ca	-0,990	0,497	0,730	-0,999	-0,879	-0,551							
Na	-0,551	0,496	0,219	0,473	0,033	-0,440	-0,507						
K	-0,990	-0,574	-0,789	0,999	0,918	0,624	-0,996	0,426					
Li	0,711	-0,307	-0,014	-0,644	-0,238	0,246	0,673	-0,979	-0,604				
OH	-0,977	-0,251	-0,524	0,954	0,722	0,312	-0,965	0,716	0,934	-0,844			
F	-0,973	-0,644	-0,840	0,990	0,950	0,691	-0,984	0,345	0,996	-0,531	0,902		
nH ₂ O	0,465	-0,581	-0,316	-0,383	0,067	0,528	0,418	-0,995	-0,334	0,953	-0,642	-0,249	
\bar{X}	3,548	0,007	0,688	0,676	0,353	1,036	0,044	0,008	0,773	0,413	2,553	0,454	0,923
s	0,028	0,005	0,105	0,086	0,018	0,087	0,031	0,006	0,039	0,013	0,208	0,047	0,140

$n=3$
|r₀₅|=0,950
|r₀₁|=0,990

Таблица 3.43
Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения катионов в минералах группы глаукогита терригенно-доломитово-известняковой формации нижнего кембрия

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	F	H ₂ O	Al _{IV}	Al _{VI}	Σ _{VI}
Ti	-0,34															
Al	-0,50	-0,02														
Fe ³⁺	0,00	-0,03	-0,78													
Fe ²⁺	-0,26	-0,03	0,13	-0,20												
Mg	0,47	-0,09	-0,28	-0,21	0,14											
Ca	-0,09	0,10	0,25	0,37	-0,05	-0,41										
Na	-0,48	0,89	0,00	0,08	-0,10	-0,18	0,10									
K	0,07	-0,44	-0,40	0,63	-0,33	-0,15	0,13	-0,27								
Li	0,41	-0,35	0,01	-0,20	-0,41	0,43	-0,26	-0,44	0,18							
OH	-0,48	-0,34	0,50	-0,06	0,26	-0,63	0,04	-0,25	0,12	-0,28						
F	0,31	0,22	-0,24	-0,06	-0,23	0,51	-0,18	0,34	0,04	0,38	-0,67					
H ₂ O	0,22	-0,48	0,13	-0,04	-0,19	-0,29	0,13	-0,31	0,18	0,21	0,34	0,19				
Al _{IV}	-0,63	0,52	0,37	-0,22	0,23	-0,05	-0,15	0,55	-0,20	-0,20	-0,01	0,13	-0,37			
Al _{VI}	0,04	-0,28	0,25	-0,36	0,47	0,10	0,01	-0,31	-0,10	-0,02	0,11	-0,04	0,08	-0,10		
Σ _{VI}	0,12	-0,69	0,16	-0,12	0,25	0,06	-0,02	-0,68	0,24	0,05	0,26	-0,37	0,12	-0,41	0,39	
\bar{X}	3,55	0,04	0,94	0,86	0,18	0,51	0,06	0,01	0,67	0,02	2,43	0,13	0,84	0,44	0,48	2,08
s	0,13	0,07	0,34	0,28	0,09	0,13	0,04	0,01	0,06	0,01	0,17	0,08	0,20	0,12	0,24	0,11

Докембрийские формации

В настоящее время МГГ известны в докембрийских отложениях на всех континентах, однако данные по минералогии практически отсутствуют, если не считать определений калия, проводившихся для расчета изотопного возраста. Несколько лучше, хотя еще далеко не достаточно, изучены эти минералы на территории нашей страны.

Сведения об алюминиевом составе докембрийских глауконитов появились в литературе в связи с исследованием катагенетических преобразований древних толщ Восточно-Европейской платформы и сопредельных регионов (Шутов, 1960; Копелиович, 1965). Мы обратили внимание на тот факт, что на границе кембрия с вендом происходит смена первичного состава МГГ (Николаева, 1971; Николаева, Ковалева, Сухаренко, 1971), полагая, что алюминиевые верхнерифейские и вендские глаукониты могут быть индикаторами эпохи образования осадочных алюминиевых руд (Николаева, Бородаевская, Голубова, 1975). В настоящее время этот возрастной интервал действительно рассматривается как этап бокситообразования (Михайлов, 1975). Поэтому нам представляется, что химические анализы глауконита в докембрийских отложениях, начиная с нижнего рифея, в которых известны сейчас самые древние минералы рассматриваемой группы, могут представлять большой интерес как свидетели геохимической специфики осадочного процесса разного возраста и индикаторы осадочных полезных ископаемых.

МГГ известны в формациях пяти типов: терригенно-кварцевой, терригенно-глинистой, терригенно-известняковой, терригенно-доломитово-известняковой и гипсоносно-доломитовой. На широкое развитие в докембрии формаций первого типа указывал Н. С. Шатский. Являются ли все они глауконитообразующими, еще предстоит выяснить.

МГГ — сколиты терригенно-кварцевой формации изучены нами на территории Сибирской платформы (Патомское нагорье, южные и северные районы Енисейского кряжа, Туруханское поднятие, западный склон Анабарского щита). Более половины из них отвечают теоретическому составу, почти все, но в разной степени, изменены в процессах восстановления и окисления железа, замещения магнием и оглеения; последнее на стадии интенсивного развития сопровождается выносом кремния и калия. На Туруханском поднятии с глауконитом ассоциируется алюминиевый хлорит. Изменения сколитов, искажающие их первичный состав, а также примесь в некоторых пробах хлорита и монтмориллонита, создают определенную условность приводимых средних содержаний и соотношений катионов в МГГ формации (табл. 3.44). Однако во многом эти данные показательны и отражают специфику состава минералов, главной особенностью которой является высокое содержание алюминия. Среднее отношение Fe^{2+}/Mg , равное 1 : 2,2, является характерным для терригенных формаций в целом, тогда как в отдельных образцах оно варьирует от 1 : 5 до 2 : 1 в зависимости от характера изменения минерала. За счет таких колебаний содержания коэффициент корреляции магния с двухвалентным железом становится незначимым. Однако основные соотношения катионов, характерные для минералов группы глауконита в целом, распознаются хотя бы по знаку (отрицательная корреляция трехвалентных катионов — алюминия и железа, положительная — калия с кремнием и т. п.).

Чрезвычайно специфичен состав МГГ — булайинита в гипсоносно-доломитовой формации верхнего рифея: количество Mg в них достигает половины суммы октаэдрических катионов, отношение Fe^{2+}/Mg близко отношению 1 : 2,6, характерному для минералов карбонатных формаций в целом, содержание октаэдрического алюминия в минерале более высокое, чем трехвалентного железа (в отличие от кембрийских булайинитов).

Средние содержания, стандартные отклонения и соотношения элементов в глаукогнитах терригенно-кварцевой формации докембрийского возраста

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K	Li	OH	F	nH ₂ O
Ti	-0,298												
Al	<u>-0,786</u>	0,335											
Fe ³⁺	0,332	-0,384	<u>-0,705</u>										
Fe ²⁺	-0,410	0,199	-0,066	0,222									
Mg	<u>0,481</u>	0,043	<u>-0,569</u>	-0,047	-0,138								
Ca	0,091	-0,167	-0,010	-0,164	-0,394	0,273							
Na	-0,193	<u>0,646</u>	0,208	-0,307	0,411	-0,062	-0,388						
K	0,131	-0,647	0,032	-0,226	-0,500	0,173	0,370	-0,489					
Li	<u>0,719</u>	-0,284	<u>-0,673</u>	0,186	-0,103	<u>0,566</u>	-0,072	-0,147	0,163				
OH	<u>-0,492</u>	0,275	0,336	0,015	0,099	-0,195	0,136	-0,193	-0,538	<u>-0,700</u>			
F	0,276	-0,347	<u>-0,504</u>	0,423	-0,130	0,421	0,183	-0,526	0,337	0,422	-0,143		
nH ₂ O	-0,143	0,062	0,156	-0,005	-0,213	0,009	0,267	-0,116	-0,189	-0,389	<u>0,794</u>	-0,084	
\bar{X}	3,532	0,016	1,582	0,366	0,191	0,443	0,024	0,014	0,621	0,022	2,475	0,075	0,655
s	0,124	0,008	0,300	0,157	0,128	0,147	0,018	0,008	0,099	0,022	0,220	0,073	0,111

Обсуждение результатов

Анализируя формационные типы аутигенных силикатов корреляционным методом, мы выявили влияние ряда факторов, обуславливающих основные черты различий их химизма: условия образования, создающие первичный химический состав МГГ, и дополнительные осложнения этого состава примесью разбухающих (группы смектита) или других минералов, а также процессами изменения. Намечаются различия минералов в разновозрастных формациях разного типа и структурно-тектонического положения (платформенного и геосинклинального) и, наоборот, значительное сходство минералов в однотипных формациях разного (однако относительно недалеко) возраста. Процессы изменения МГГ развиваются, как правило, широко регионально и их можно картировать.

Подтверждается зональность морского аутигенного силикатообразования в мезозое и кайнозое, установленная ранее многими исследователями (Шатский, 1955; Белоус, 1964; Николаева, 1967; Каплан, Николаева, 1975; и др.): от хлорита (шамозита) у берега до глауконита в глубь моря. Хлорит отмечается в прибрежно-морских фациях (дельтовых, лагунных) гумидных климатических зон (тропической экваториальной и умеренных), но не является показателем одной тропической зоны, как считают некоторые исследователи (Rongena, 1967). Хлорит, безусловно, может рассматриваться как мелководное образование (очевидно, не более первых десятков метров). В сторону моря шамозит замещается смешанослойными хлорит-смектитовыми, а затем глауконит-смектитовыми минералами (Каплан, Николаева, 1975). В этой зоне могут также присутствовать аутигенные смешанослойные минералы типа хлорит — разбухающий хлорит, хлорит — глауконит (Николаева, Сенин, 1975).

Переходный фациальный ряд от глауконита к монтмориллониту установлен Л. И. Горбуновой (1950¹, ², 1961) и вполне может быть признан классическим. Как сейчас известно, минералы переходного состава являются смешанослойными глауконит-монтмориллонитовыми образованиями, которые, с нашей точки зрения (Николаева, Сенин, Голубова, 1974), можно рассматривать в качестве индикаторов зоны перехода двух разных физико-химических обстановок диагенеза, в одной из которых образуется глауконит, а в другой — монтмориллонит.

Таким образом, следует подчеркнуть принципиальное сходство минералов в пограничных зонах: шамозит — глауконит, с одной стороны, и глауконит — монтмориллонит, с другой. В том и другом случае эти зоны характеризуются смешанослойными минералами, элементами которых являются слои минералов двух соседних зон, а иногда и смеси этих минералов.

Однако полный набор аутигенных силикатов (хлорит, глауконит и монтмориллонит) с их полными фациальными зонами на профиле от берега в глубь моря проявляется сравнительно редко и только в мезозойских и кайнозойских отложениях. В палеозойских и докембрийских толщах этот ряд, как правило, неполный: хлорит в прибрежных толщах отмечается редко, а микроконкреции чистого монтмориллонита (в глубь моря), до последнего времени не установлены.

Таким образом, зона образования глауконита в случае ее нормально-го развития характеризуется присутствием аутигенного силиката, который соответствует теоретическому составу МГГ и не несет признаков перемыва и механических разрушений глобуль. При перемыве на месте, а также транспортировке микроконкреции подвергаются механическому разрушению и химическому изменению (табл. 3.45).

Аллоитенные минералы отличаются, как правило, высокими, до максимальных, концентрациями в породе (вплоть до образования глауконитов, нацело состоящих из таких микроконкреций); аутигенные разновидности имеют обычно средние концентрации, а терригенные отличаются

Генетические разновидности микроконкреций и наличие признаков их разрушения и изменения

Изменение	Аутигенные	Аллотигенные	Терригенные
Химическое	Возможно	Часто	Очень часто
Механическое	Отсутствует	»	» »

самыми низкими концентрациями микроконкреций в породе (обычно не более 1—2%). Аллотигенные скопления микроконкреций чаще всего тяготеют к основанию трансгрессивно наслоенных либо к кровле регрессивно построенных морских толщ, тогда как аутигенные и терригенные их скопления могут более или менее равномерно распределяться в толще. Высокие концентрации аутигенных микроконкреций при этом совершенно не исключаются.

В настоящее время данные по геологии и минералогии глауконитов в большинстве формаций слишком малочисленны, чтобы дать отдельную характеристику химического состава генетических типов микроконкреций в каждой из них.

Интенсивность изменений МГГ нарастает по мере развития новых стадий аутигенного минералообразования, что становится возможным в связи с изменением физико-химических условий существования глауконит-содержащих осадков (или пород). Так, на стадии образования пирита происходит восстановление трехвалентного железа, при ожелезнении глауконита (в том числе образовании вторичной красной окраски) — окисление двухвалентного железа; нередко при этом окисляется также образовавшийся ранее пирит и тогда происходит сернокислотное выветривание глауконита. Процесс ожелезнения МГГ (т. е. развитие гидроокислов или окислов железа в породе), как правило, сопровождается замещением кремния трехвалентным железом, а возникающий при этом заряд может компенсироваться калием. Все названные минералы не являются равновесными со средой образования МГГ, поэтому с их образованием связано изменение последних.

Суммируем характеристику формационных типов МГГ по средним содержаниям и соотношениям катионов (табл. 3.46, 3.47). Существенно различаются формационные типы МГГ по содержаниям Si, Al, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg. Из всех коэффициентов корреляции особый интерес представляют те, что имеют высокие положительные либо отрицательные значения, поскольку они обычно проявляются во всех формационных типах в одном знаке, хотя цифры могут варьировать. Появление в каком-либо формационном типе обратной связи таких катионов позволяет наиболее четко выделять формационный тип среди других. По этому принципу следует рассмотреть в первую очередь корреляцию катионов Si/Al, Fe³⁺/Al, Fe³⁺/Fe²⁺, Fe³⁺/Mg, Fe²⁺/Mg, Fe²⁺/K, Mg²⁺/K, Mg/OH (см. табл. 3.46).

Содержания Si, Al, Fe³⁺, Fe²⁺ и Mg оказываются существенными для установления различий практически всех рассматриваемых формационных типов МГГ (см. табл. 3.46; рис. 3.14—3.15). При существенных различиях средних содержаний кремния и алюминия в формационных типах (см. табл. 3.46, рис. 3.14) коэффициенты корреляции этой пары катионов имеют высокие отрицательные значения (см. табл. 3.47); исключение составляют формационные типы 6, 11, 12, 15, 16, 17, 19, 22, коэффициенты парной корреляции Si/Al для которых имеют незначимые отрицательные и даже положительные значения. Уточнение этих коэффициентов по частной корреляции показало, что положительно кремний с алюминием коррелируется только в типе 16 (известняково-доломитовая формация нижнего ордовика Восточно-Европейской платформы), при этом $r_{Si/Fe^{3+}}$

Средние содержания и стандартные отклонения катионов в фермационных типах МГТ

	Si ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ¹⁺	K ¹⁺	Li ¹⁺	OH ⁻	F ⁻	nH ₂ O	Количество анализов (№ выборки)
\bar{X}	3,567	0,009	0,536	1,290	0,186	0,455	0,108	0,046	0,703	0,010	2,811	0,064	0,792	42(21)
s	0,125	0,010	0,203	0,192	0,057	0,167	0,110	0,034	0,191	0,004	0,400	0,041	0,556	
\bar{X}	3,670	0,016	0,457	1,353	0,120	0,431	0,056	0,068	0,584	0,009	2,790	0,027	1,073	9(22)
s	0,088	0,008	0,122	0,167	0,038	0,084	0,046	0,040	0,057	0,004	0,364	0,015	0,468	
\bar{X}	3,727	0,004	0,727	1,009	0,187	0,425	0,077	0,095	0,548	He о.п.	2,497	He о.п.		13(1)
s	0,143	0,004	0,383	0,276	0,104	0,156	0,007	0,069	0,210	—	0,258	—		
\bar{X}	3,724	0,0055	0,652	1,103	0,140	0,381	0,061	0,063	0,634	0,009	2,606	0,063	0,777	29(2)
s	0,151	0,003	0,290	0,173	0,083	0,094	0,052	0,080	0,139	—	0,374	—	0,526	
\bar{X}	3,646	0,021	0,854	1,017	0,163	0,332	0,090	0,094	0,530	—	2,609	—	1,037	32(3)
s	0,157	—	0,278	0,132	0,087	0,083	0,053	0,108	0,207	—	0,412	—	0,487	
\bar{X}	3,613	0,034	0,960	1,019	0,118	0,295	0,095	0,151	0,369	—	2,733	—		21(4)
s	0,156	0,034	0,269	0,133	0,072	0,095	0,044	0,126	0,188	—	0,453	—		
\bar{X}	3,666	0,013	0,790	1,016	0,190	0,355	0,080	0,062	0,627	—	2,535	—	1,116	20(5)
s	0,159	0,008	0,269	0,136	0,085	0,068	0,055	0,087	0,152	—	0,377	—	0,466	
\bar{X}	3,684	0,0107	0,929	0,833	0,168	0,395	0,036	0,038	0,732	0,011	2,390	0,040	0,488	36(6)
s	0,052	0,005	0,157	0,164	0,063	0,061	0,035	0,172	0,061	0,005	0,284	0,020	0,382	
\bar{X}	3,532	0,016	1,582	0,366	0,191	0,443	0,029	0,014	0,621	0,08	2,475	0,096	0,655	18(7)

s	0,124	0,008	0,300	0,157	0,128	0,147	0,018	0,008	0,099	0,022	0,220	0,073	0,111
\bar{X}	3,648	0,026	1,061	0,759	0,116	0,464	0,049	0,041	0,549	—	2,482	—	1,830
s	0,075	0,010	0,281	0,211	0,036	0,039	0,027	0,024	0,105	—	0,220	—	0,598
\bar{X}	3,728	0,010	0,653	1,040	0,164	0,444	0,054	0,042	0,673	—	2,794	—	0,713
s	0,116	0,005	0,316	0,168	0,069	0,114	0,070	0,057	0,103	—	0,380	—	0,446
\bar{X}	3,687	0,019	0,745	1,014	0,132	0,384	0,075	0,107	0,644	—	2,873	—	0,666
s	0,114	0,016	0,196	0,229	0,058	0,113	0,060	0,099	0,087	—	0,511	—	0,341
\bar{X}	3,691	0,010	0,695	1,070	0,110	0,424	0,063	0,026	0,686	—	2,606	—	0,853
s	0,104	0,006	0,122	0,169	0,034	0,061	0,041	0,034	0,065	—	0,268	—	0,305
\bar{X}	3,586	0,038	0,918	1,006	0,138	0,357	0,088	0,091	0,574	—	2,392	—	—
s	0,119	0,015	0,188	0,294	0,056	0,114	0,066	0,056	0,110	—	0,174	—	—
\bar{X}	3,774	0,020	0,653	1,093	0,110	0,346	0,058	0,17	0,611	—	2,866	0,029	0,965
s	0,127	0,007	0,204	0,211	0,119	0,123	0,035	0,131	0,155	—	0,601	—	0,398
\bar{X}	3,632	0,014	0,809	0,957	0,185	0,485	0,023	0,016	0,716	0,016	2,448	0,068	—
s	0,078	0,013	0,206	0,171	0,066	0,119	0,018	0,012	0,043	0,009	0,254	0,058	—
\bar{X}	3,599	0,011	0,851	0,942	0,165	0,522	0,032	0,012	0,703	0,020	2,517	0,089	—
s	0,073	0,015	0,183	0,206	0,052	0,130	0,022	0,006	0,061	0,015	0,175	0,068	—
\bar{X}	3,581	0,014	0,884	1,020	0,151	0,395	0,034	0,010	0,745	0,011	2,448	0,056	—
s	0,049	0,023	0,120	0,169	0,060	0,055	0,028	0,004	0,039	0,006	0,161	0,052	—
\bar{X}	3,608	0,009	0,849	0,901	0,173	0,587	0,029	0,013	0,682	0,022	2,553	0,111	—
s	0,082	0,007	0,209	0,215	0,046	0,108	0,020	0,007	0,060	0,016	0,174	0,072	—
\bar{X}	3,548	0,007	0,688	0,676	0,353	1,036	0,044	0,008	0,773	0,113	2,553	0,454	—
s	0,028	0,005	0,105	0,086	0,018	0,087	0,031	0,006	0,039	0,013	0,208	0,047	—

Соотношения катионов

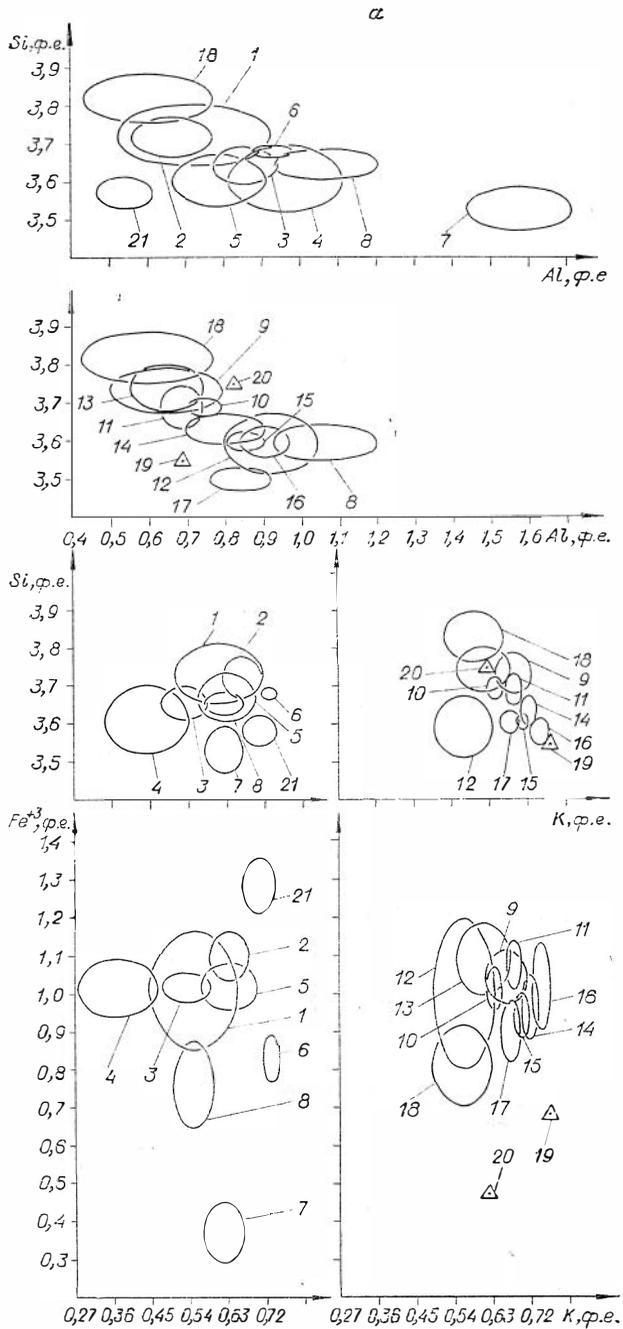
	21	22	1	2	3	4	5	6	7
Si/Ti	.24	-.43	.09	.20	-.45	-.80	.13	-.06	-.29
Si/Al	-.34	-.00	-.61	-.81	-.77	-.78	-.77	.11	-.78
Si/Fe ³⁺	-.52	-.63	.29	.27	-.03	-.01	-.05	-.44	.33
Si/Fe ²⁺	-.22	.34	.20	-.17	.19	-.03	.22	.27	-.41
Si/Mg	.40	-.21	-.37	-.17	-.12	-.20	-.19	-.34	.48
Si/Ca	-.53	.06	-.30	.53	-.21	-.22	-.15	-.25	.09
Si/Na	-.13	.56	.32	.23	.08	.51	-.14	-.23	-.19
Si/K	.04	-.74	-.09	-.29	.37	.63	.14	.02	.13
Si/OH	-.24	-.23	.67	.02	-.15	.35	-.43	.10	-.49
Si/H ₂ O	-.39	-.23	—	.10	.06	—	-.00	-.15	-.14
Al/Fe ³⁺	-.34	-.56	-.80	-.69	-.46	-.48	-.49	-.88	-.70
Al/Fe ²⁺	-.37	.12	-.59	-.01	-.54	-.27	-.58	-.06	-.06
Al/Mg	-.44	-.71	-.06	-.11	-.01	.09	.10	-.31	-.56
Al/Ca	.08	.05	.66	-.20	.41	.26	.39	.09	-.01
Al/Na	-.00	.47	-.06	.09	-.01	-.32	.02	-.12	.20
Al/K	-.48	.18	-.39	.14	-.68	-.87	-.51	-.08	.03
Al/OH	-.12	-.12	-.24	.07	.20	-.06	.29	.15	.33
Al/H ₂ O	.18	-.89	—	-.03	-.17	—	.05	.33	.15
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	.20	-.74	.05	-.19	.20	-.00	.34	-.26	.22
Fe ³⁺ /Mg	-.49	.25	-.21	.17	-.24	-.26	-.25	.19	-.04
Fe ³⁺ /Ca	.15	-.46	-.39	-.17	-.28	.09	-.49	.03	-.16
Fe ³⁺ /Na	.12	-.80	.21	-.16	.06	.02	.09	.24	-.30
Fe ³⁺ /K	.12	.28	.08	-.34	.25	.26	.37	.10	-.22
Fe ³⁺ /OH	.44	.08	.06	-.25	-.07	-.19	.00	-.13	.01
Fe ³⁺ /H ₂ O	-.00	.51	—	-.04	.06	—	-.14	-.05	-.00
Fe ²⁺ /Mg	.15	.26	.56	-.05	.27	.62	.15	.17	-.13
Fe ²⁺ /Ca	-.19	.63	-.69	-.25	-.65	-.50	-.65	-.40	-.39
Fe ²⁺ /Na	.23	.71	-.30	.00	-.48	-.58	-.28	-.16	.41
Fe ²⁺ /K	.17	-.21	.83	.64	.78	-.44	.93	-.20	-.50
Fe ²⁺ /OH	-.00	.30	-.11	.21	-.24	-.53	.04	-.01	.09
Fe ²⁺ /H ₂ O	.40	.01	—	.13	.25	—	-.02	-.49	-.21
Mg/Ca	-.24	.22	-.25	-.50	-.21	-.82	.33	-.01	.27
Mg/Na	-.11	-.40	-.76	-.43	-.38	-.73	.21	-.18	-.06
Mg/K	.23	.27	.53	-.07	.21	.21	-.20	-.15	.17
Mg/OH	-.28	.50	-.19	-.16	-.23	-.39	.07	-.14	-.19
Mg/H ₂ O	-.00	.84	—	.05	.31	—	.07	-.54	.00
Ca/Na	.01	.28	.01	.04	.44	.46	.34	-.11	-.38
Ca/K	-.16	.10	-.76	-.16	-.64	-.44	-.71	.36	.37
Ca/OH	-.06	.51	.27	.02	.19	.27	.04	-.15	.13
CaH ₂ O	.33	.15	—	.00	-.10	—	.30	.17	.26
Na/K	-.15	-.57	-.22	-.12	-.31	.09	-.38	-.58	-.48
Na/OH	.14	-.32	-.02	.48	.50	.66	.25	.50	-.01
Na/H ₂ O	.25	-.46	—	-.18	-.47	—	-.39	.24	-.11
K/OH	.38	.57	-.49	.09	-.17	-.15	.05	-.56	-.33
K/H ₂ O	-.25	.03	—	-.24	.22	—	-.09	.02	-.18
OH/H ₂ O	-.28	.27	—	.12	-.31	—	-.26	.16	.79

в формационных типах МГГ

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
-.31	-.05	-.07	-.13	.15	-.27	-.66	.20	.44	.20	.45	-.36
-.73	-.72	-.31	.11	.12	-.44	-.62	-.07	.57	-.17	.69	-.69
.52	.38	-.32	-.70	-.47	-.23	.18	-.32	-.76	-.18	-.99	.12
.10	.00	.19	.04	.31	-.11	.29	.19	.02	.22	-.85	.37
-.07	-.02	-.17	-.18	-.49	-.09	-.06	-.15	-.13	-.44	-.50	.23
-.55	-.15	-.17	-.32	-.08	-.16	-.08	-.47	-.84	-.36	.99	-.32
-.10	.44	.07	-.53	.45	.33	-.06	-.15	-.19	-.19	-.55	.05
.25	.30	-.14	-.26	-.69	-.39	-.16	-.23	.02	-.21	-.99	.37
-.33	.59	.46	.56	-.35	.28	.00	-.06	.07	-.17	-.97	.06
-.16	.30	.20	.51		-.00		-.20		-.21	.46	-.30
-.94	-.80	-.67	-.69	-.84	-.56	-.71	-.79	-.90	-.84	-.75	-.73
-.46	.11	.03	.20	.54	.28	-.42	.02	.02	.05	-.96	-.32
.27	-.50	.00	-.56	-.01	-.31	-.12	-.09	.16	-.08	-.97	-.52
.37	-.17	.11	.06	.44	.05	-.31	-.24	-.54	-.16	.73	.14
.23	.07	.01	-.25	-.09	-.38	.07	.29	-.47	.44	.21	-.14
-.57	-.76	-.23	-.16	-.15	.08	.14	-.09	.20	-.23	-.78	-.28
.25	-.44	-.22	.03	-.37	-.22	-.01	.05	.03	.09	.52	.00
.26	-.25	-.40	-.15		-.05		-.03		-.09	-.31	.33
.35	-.44	-.18	-.34	-.76	-.68	-.17	-.41	-.25	-.46	.89	.06
-.41	.34	-.23	.33	-.08	-.20	-.42	-.29	-.25	-.11	.58	.24
-.35	.04	-.25	-.05	-.49	.12	.10	.47	.68	.37	-.99	-.04
-.22	-.33	-.29	.36	.00	.40	.04	-.31	.49	-.45	.47	.09
.53	.73	.09	.32	.15	-.05	.11	.25	-.14	.21	.99	-.13
-.02	.24	-.11	-.33	.54	-.00	.20	-.16	-.22	-.03	.95	-.00
-.14	.12	-.29	-.10		.28		.06		.08	-.38	-.20
-.02	-.01	-.45	-.11	.11	.49	.65	.41	.03	.54	.88	-.03
.05	-.21	.18	.05	.42	-.16	.21	-.36	-.19	-.50	-.87	-.35
-.45	.33	.09	.14	.13	-.68	-.03	.12	-.17	.20	.03	-.01
.76	.05	-.12	.19	-.10	.31	-.42	-.16	.00	-.11	.91	.21
-.63	.41	.07	-.06	-.61	-.06	-.39	.21	.49	-.01	.72	-.04
-.56	.16	-.45	-.22		-.44		.01		.10	.06	-.19
-.01	.40	.11	-.04	.18	-.00	.39	-.13	-.03	-.11	-.55	.08
.33	-.60	.09	.48	-.56	-.23	-.25	.30	.04	.28	-.44	-.06
-.50	.50	.39	-.10	.77	.24	-.42	-.23	.25	.17	.62	.12
.06	-.16	-.11	.14	-.00	.07	-.27	.30	.43	.09	.31	.06
.40	.14	.25	.25		-.18		.23		.28	.52	-.11
.07	-.17	.16	.11	-.35	.02	.14	-.21	-.05	-.27	-.50	.15
.07	.06	-.00	-.35	.27	-.40	-.02	.18	-.12	.30	-.99	-.17
-.39	-.32	-.13	-.43	.05	.24	.14	-.24	-.31	-.16	-.96	.25
-.59	-.15	-.42	-.69		.13		.06		-.21	.41	.36
-.76	-.35	-.06	.15	-.57	-.55	.23	.01	-.16	.17	.42	-.05
.36	.49	.39	-.31	-.56	.49	.04	.33	.22	.32	.71	-.14
.41	.15	-.10	-.21		.02		.36		.42	-.99	.05
-.63	.29	-.06	-.22	.21	-.50	.36	.00	.03	.22	.93	-.30
-.67	-.07	.27	.11		-.12		.00		.23	-.33	-.31
.76	.39	.25	.55		-.32		.48		.70	-.62	.46

имеет значимые отрицательные значения. В таких минералах можно предполагать положение трехвалентного железа в тетраэдрах, а алюминия — преимущественно в октаэдрах. Аналогичное расположение катионов допустимо и в других формационных типах МГГ, отрицательная корреляция кремния с алюминием в которых четко не проявляется. Распространение таких глауконитов можно предполагать в терригенно-известняковых мелового, терригенно-доломитово-известняковых формациях ордовикского возраста, реже в терригенно-глинистых формациях. Косвенным подтверждением возможности положения трехвалентного железа в тетраэдрической позиции служат следующие данные: 1) при расчете кристаллохимических формул нередко количество алюминия оказывается недостаточным для заполнения недостающего до 4,00 числа атомов кремния, 2) необычно низкие для глауконита (железистого типа) значения параметра ячейки b , приближающиеся к значениям таковых для алюминиевой разновидности (сколита). Вопрос требует решения на основе детальных рентгеновских исследований глауконитов. Положение трехвалентного железа в структуре может оказаться существенным признаком различия формационных типов МГГ.

Другой возможной причиной проявления положительной корреляции кремния с алюминием является изменение содержаний и соотношений катионов в процессе обогащения алюминием (оглеения), когда положительная корреляция Si/Al может быть наведена отрицательной связью алюминия со всеми октаэдрическими катионами. Наиболее четко это устанавливается для терригенно-глинистой формации нижнего ордовика Восточно-Европейской платформы (см. табл. 3.46—3.47, выборка 6), для которой огле-



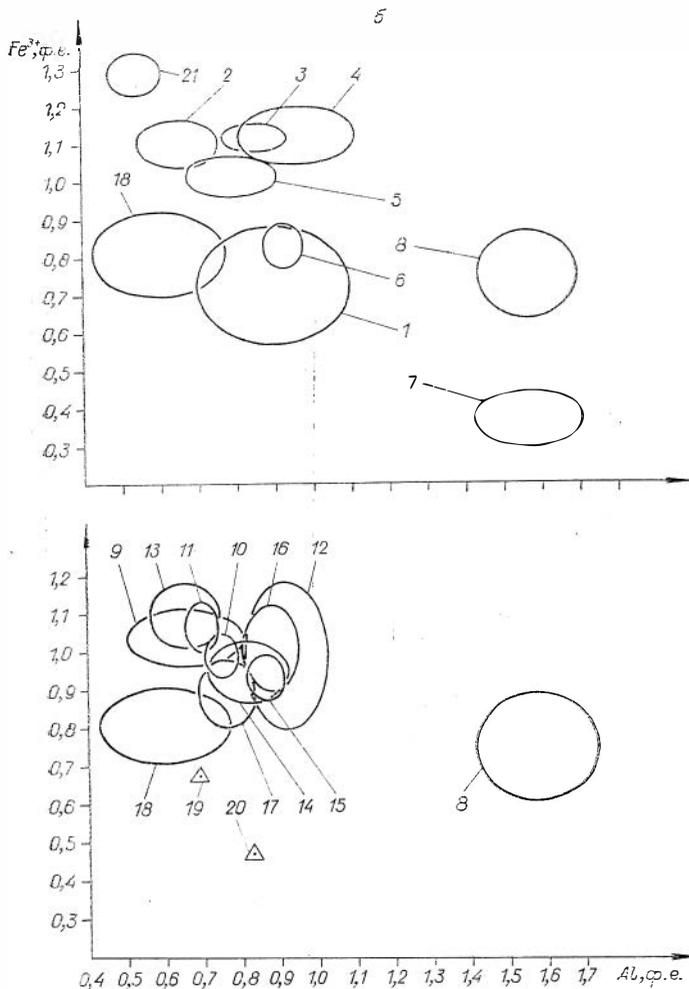
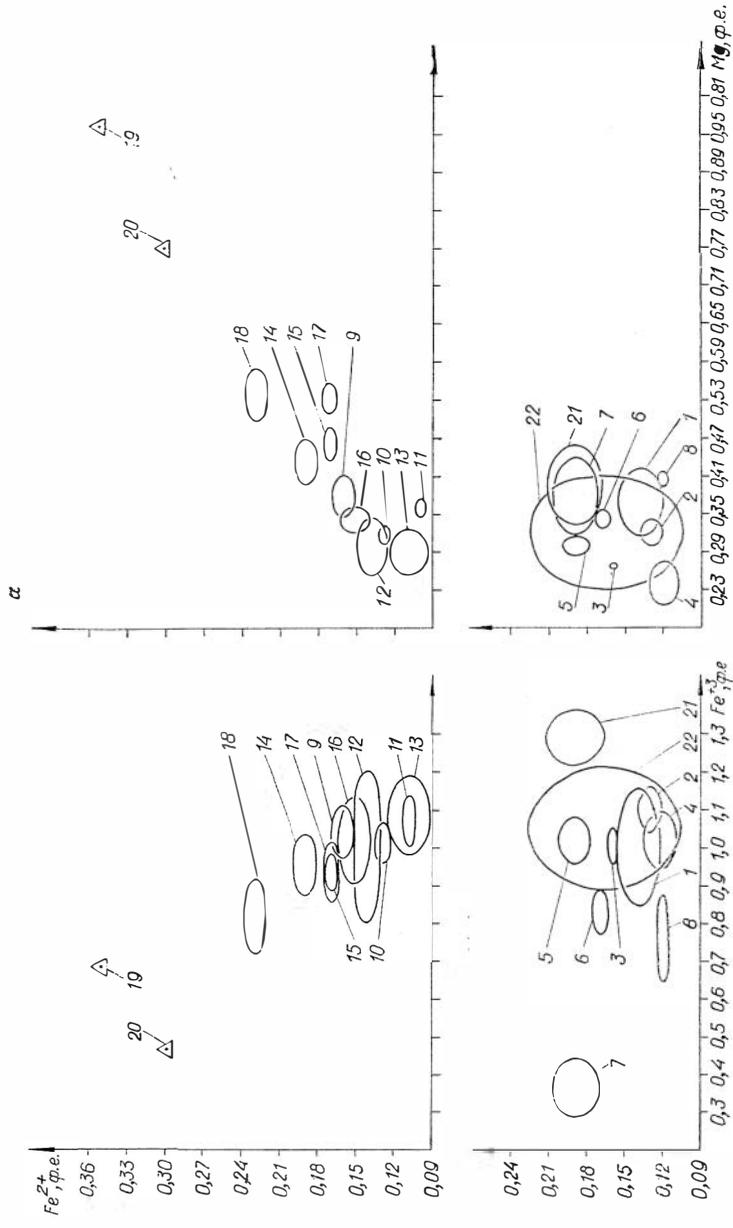


Рис. 3.14. 95%-ные доверительные эллипсы в координатах Si—Al, Si—K, Fe^{3+} —K (а) и Fe^{3+} —Al (б).

Центры эллипсов отвечают средним содержаниям катионов в формационных типах минералов. Показаны следующие формации: терригенно-кварцевая: 21 — современных донных осадков шельфа, 2 — третичная, 3 — мелового возраста, 4 — верхнемеловая, 5 — нижнемеловая, 7 — венд-рифейская; терригенно-глинистая: 22 — современных донных осадков, 6 — нижеордовикская; терригенно-вулканогенная: 1 — третичная; терригенно-вулканогенно-известняковая: 8 — третичная; терригенно-известняковая: 9 — третичная, 10 — мелового возраста, 11 — верхнемеловая, 12 — нижнемеловая; терригенно-меловая: 13 — верхнемелового возраста; терригенно-известняковая: 14 — ордовикская; терригенно-известняково-доломитовая: 15 — ордовикская, 16 — ордовикская Восточно-Европейской платформы, 17 — ордовикская Сибирской платформы; гипсоносно-доломитовая: 19 — нижнекембрийская, 20 — верхнерифейская. Под № 30 и 36 — показаны окисленные и ожелезненные МТГ (соответственно), 18 — минералы гидротермального и магматогенного происхождения.

ние глауконита — основной процесс его вторичного изменения. Однако и в данном случае положение трехвалентного железа в тетраэдре не исключается.

Коэффициенты корреляции кремния с другими катионами (см. табл. 1.6, генеральная выборка) не являются выразительными. Однако по содержаниям кремния и трехвалентного железа довольно хорошо различаются минералы терригенных формаций (см. табл. 3.46—3.47), по содержанию кремния, двухвалентного железа и магния разделяется между собой большинство формационных типов. Различия в содержаниях калия могут в



б

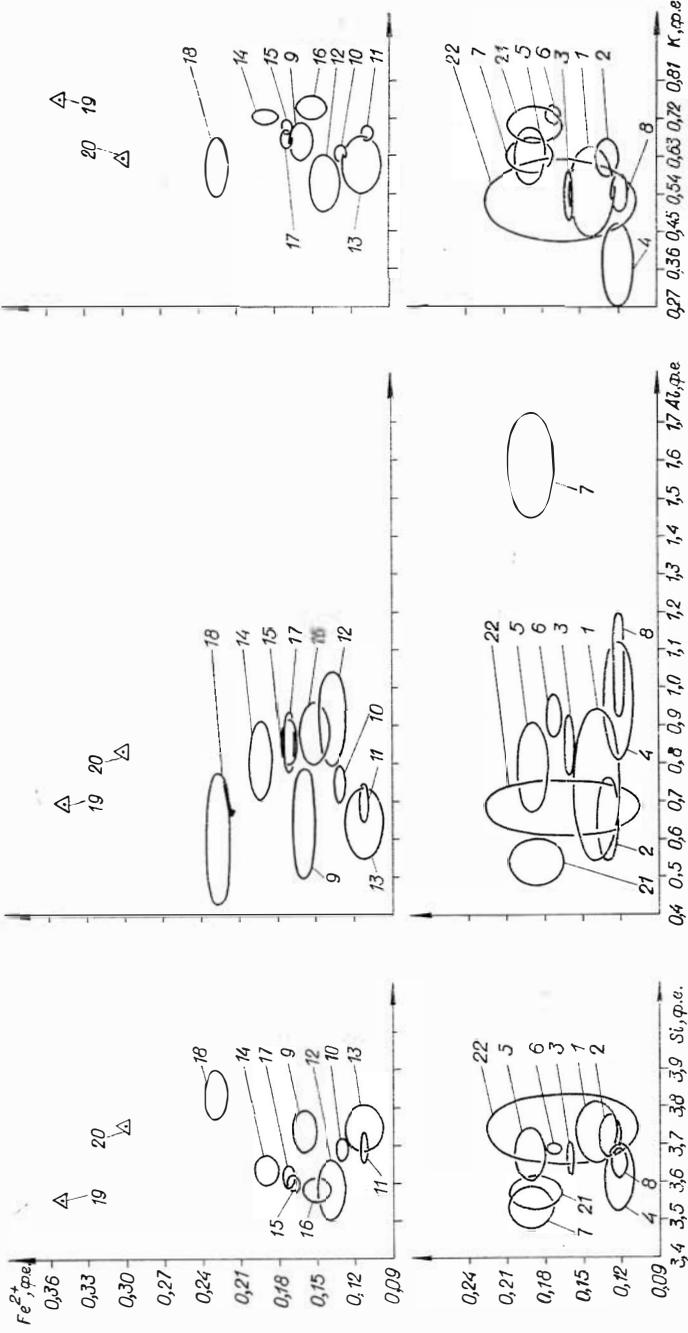


Рис. 3.15. 95%-ные доверительные эллипсы в координатах Fe^{2+} — Fe^{3+} — Mg — Al , Fe^{3+} — K и Fe^{3+} — Si , Fe^{3+} — Al , Fe^{3+} — K (б). Усл. обозн. см. на рис. 3.14.

ряде случаев рассматриваться как существенные (см. табл. 3.46; рис. 3.14—3.15), хотя интерпретация этих различий затруднительна в связи с тем, что они определяются не только первичными содержаниями K в МГГ, но и примесью бескальцевых минералов, главным образом монтмориллонита, а также процессами вторичного изменения МГГ. Для мезозойских и кайнозойских минералов вторая причина является наиболее существенной, а средние содержания калия в достаточной мере случайны. Самые низкие содержания двухвалентного железа отмечаются в верхнемеловых глаукопитах терригенно-кварцевой, терригенно-известняковой и терригенно-меловой формации (см. табл. 3.46, выборки 4, 10, 11, 13) при минимальном количестве в них магния. Самые большие количества двухвалентного железа и магния установлены в минералах терригенно-гипсоотносно-доломитовых формаций нижнего кембрия и рифея. В последних отмечается также резко повышенное содержание фтора и лития (0,45 и 0,11 ф. е. соответственно); магний, литий и фтор коррелируются положительно.

Максимальные количества Fe^{3+} отмечаются в глауконитах терригенных формаций океана (табл. 3.46, выборки 21, 22), минимальные в гипсоотносно-доломитовых формациях кембрия — рифея. Докембрийские минералы имеют высокие содержания алюминия; несколько повышен алюминий в минералах терригенно-известняково-вулканогенных формаций верхнемелового возраста. Это необходимо учитывать при анализе состава меловых глаукоцитов, потому что глаукоциты из отложений разного генезиса имеют принципиальные различия в составе: терригенно-вулканогенные с повышенным Al , а осадочные — повышенным Fe^{3+} . Та же тенденция в различиях состава характерна для третичных глаукоцитов терригенных и терригенно-вулканогенных формаций (см. табл. 3.46, выборки 1 и 2), хотя проявляется она не так отчетливо.

Для МГГ (генеральная выборка) характерна положительная корреляция Fe^{2+}/Mg . Однако для ряда формаций (выборки 1, 3, 6, 8, 10, 11, 12) в глауконитах наблюдаются обратные соотношения этих катионов, наведенные неравномерным замещением их катионами трехвалентными. Более легко такому замещению подвергается магний. В случае, когда в минералах проявляется полный изоморфизм по схеме $2R^{3+} \rightarrow 3R^{2+}$, двух- и трехвалентное железо коррелируется между собой отрицательно, что характерно для МГГ в целом. Если изоморфизм проявляется ограниченно (чаще всего магний минерала $MgFe^{2+}$ замещается трехвалентным железом), возникает минерал $Fe^{3+}Fe^{2+}$. В таких случаях катионы железа коррелируются положительно, а Mg/Fe^{2+} — отрицательно. Положительная корреляция двух- и трехвалентного железа может возникнуть также при проявлении совершенного изоморфизма двух типов одновременно: $2R^{3+} \rightarrow 3R^{2+}$ и $Al \rightarrow Fe^{3+}$, что можно наблюдать, например, для однотипных терригенно-карбонатных формаций разного возраста (нижнего палеозоя и докембрия). Сильная отрицательная корреляция двух- и трехвалентного железа наблюдается в МГГ отдельных типов формаций в связи с окислением двухвалентного железа и переходом его в трехвалентную форму. В таких случаях количество двухвалентного железа резко колеблется; оно может совсем отсутствовать в отдельных пробах, параллельно снижается сумма октаэдрических катионов, повышается количество гидроксиллов и молекулярной воды (выборки 21, 22). В большинстве случаев содержания гидроксильных анионов и воды остаются близкими для разных формационных типов МГГ.

Различия в содержаниях двухвалентного железа и магния оказываются существенными для большинства формационных типов МГГ (см. табл. 3.46; рис. 3.15). На рис. 3.15, а центры 95%-ных доверительных эллипсов лежат практически на одной линии, указывая на четкую прямую корреляцию этих катионов, особенно в терригенно-карбонатных формациях. Отношение магния к двухвалентному железу остается практически постоянным, и эта константа, как представляется автору работы, имеет

большое значение для понимания геохимии осадочного (в данном случае диагенетического) процесса в редукционной зоне. Отклонение от прямой вниз соответствует окислению двухвалентного железа (выборки 10, 11, 13, 15, 17 терригенно-карбонатных формаций и 1,8 — терригенных). Отклонение от прямой вверх вызвано частичным замещением катионов двухвалентным железом. Это проявляется обычно в МГГ терригенных формаций (выборки 3,5), отличающихся сравнительно низкими суммарными содержаниями двухвалентных катионов. Не исключено также восстановление трехвалентного железа в двухвалентное.

Для выявления эволюции МГГ в истории осадконакопления сравним их химический состав в формациях разного возраста. Самые общие закономерности, как указывал К. Смуликовский (Smulikowski, 1954), можно получить для однотипных формаций (терригенно-кварцевых, терригенно-глинистых, терригенно-известняковых). Формационные типы МГГ неповторяющихся формаций можно привлекать для характеристики специфических особенностей отдельных эпох.

Средние содержания катионов (см. табл. 3.46; рис. 3.16) изменяются по-разному: одни — закономерно, от молодых отложений к древним, другие — возрастают в отдельные временные интервалы при близких количествах в минералах выше- и нижележащих отложений, третьи резко увеличиваются в формациях определенного состава. По элементам первой группы прослеживается необратимая эволюция химического состава рассматриваемых минералов, по элементам второй — подчеркивается геохимическая специфика отдельных эпох на фоне общей эволюции, элементы третьей характеризуют различные условия минералообразования в разновозрастных отложениях.

К первой группе элементов можно отнести Al, Fe³⁺, Mg, Ca (см. рис. 3.16), а также Na, и возможно Li и F. Количество Fe³⁺, Ca, Na убывает в МГГ с возрастом, тогда как Al, Mg и вероятно Li, F — возрастает. Эти элементы наиболее четко позволяют наметить специфику состава МГГ в молодых и древних отложениях. Максимальные концентрации железа в глауконитах поверхностного слоя донных осадков океана совпадают с эпохой интенсивного образования в океане железомарганцевых конкреций. Причиной высокого содержания алюминия в докембрийских МГГ может быть близость источника сноса, при которой за счет сокращения путей миграции попадание алюминия в море с континента становится возможным. Второй причиной может быть более высокая щелочность морской воды в докембрии, при которой железо становится менее реакционноспособным, а растворимость алюминия повышается. Этим можно объяснить и несколько повышенное количество Mg, Li и F в древних МГГ.

Ко второй группе элементов относятся Si, Mg, Fe²⁺. Формационные типы МГГ палеогенового и верхнемелового возраста содержат максимальные количества кремния, причем в палеогене высоким содержанием Si отличаются МГГ формаций разного состава и генезиса (осадочного и вулканогенно-осадочного), а в верхнем мелу выделяется терригенно-меловая формация. Возрастные интервалы максимального насыщения глауконитов кремнием совпадают с эпохами максимального кремнеаккумуляции в океане и эпиконтинентальных морских бассейнах. Резко повышенными содержаниями магния и двухвалентного железа (а также Li и F) отличаются минералы из терригенно-гипсоносно-доломитовых формаций нижнего кембрия и верхнего рифея. Указанные возрастные интервалы отвечают эпохам соленакопления (Жарков, 1974), в том числе такой грандиозной, как нижнекембрийская.

Количество калия в МГГ не зависит от возраста и состава вмещающих отложений, минералы с максимальным (теоретически возможным) насыщением калием встречаются в толщах от рифея до современных донных осадков океана. В мезозое наряду с калиевыми появляются минералы со значительными содержаниями кальция и натрия. Поскольку минералогии

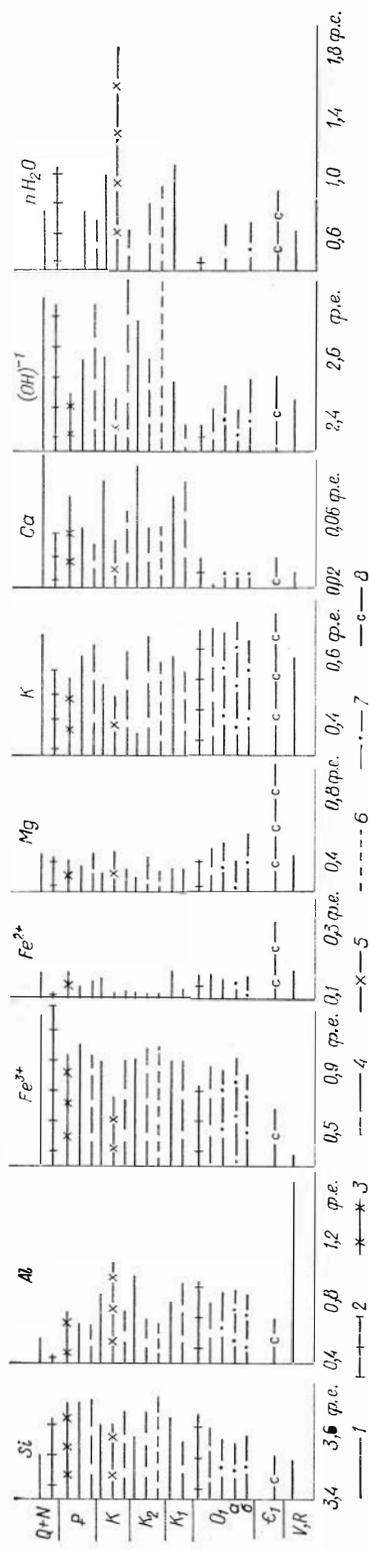


Рис. 3.16. Средние содержания катионов и анионов в формационных типах минералов группы глауконита разного возраста. Глауконитовые формации: 1 — терригенно-кварцевая, 2 — терригенно-глинистая, 3 — терригенно-вулканогенная, 4 — терригенно-известняковая, 5 — терригенно-вулканогенно-известняковая, 6 — терригенно-известняково-доломитовая, 7 — терригенно-доломитовая, 8 — терригенно-гипсоносно-доломитовая.

ческому исследованию эти разновидности не подвергались, мы в настоящее время не знаем, являются ли эти минералы аналогичными глауконитам или монтмориллонитам; однако, судя по коэффициентам корреляции катионов, нахождение кальций-натровых аналогов глауконита не исключается.

К третьей группе могут быть отнесены все минералообразующие (макро- и малые) элементы, поскольку содержание их остается разным для разновозрастных формаций разного типа.

Результаты изучения закономерностей изменения химического состава МГГ позволяют сделать общий вывод об эволюции состава морской воды в историческом аспекте. Поскольку количество определенных элементов в МГГ увеличивается в связи с ростом концентраций (вплоть до рудных) того же элемента в разновозрастных отложениях, образовавшихся как на стадии седиментации, так и диагенеза, можно считать, что состав глауконита отражает повышение концентрации элементов в реакционноспособной форме в морской воде в разные эпохи. Этот вывод в первую очередь касается воды эпиконтинентальных морских бассейнов. Однако, судя по тому, что состав океанических осадков также не остается постоянным (в одни эпохи накапливаются преимущественно карбонаты, в другие — силицилиты, в третьи — широко идет процесс образования железомарганцевых конкреций) концентрация элементов в океанической воде тоже изменялась во времени.

§ 7. ГЕНЕЗИС МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА И ИХ ВОЗМОЖНОСТИ КАК ИНДИКАТОРОВ ЭВОЛЮЦИИ СОЛЕННОСТИ МИРОВОГО ОКЕАНА

Работы по теории осадочного процесса (Пустовалов, 1940; Рухин, 1953; Страхов, 1953, 1955, 1961, 1972; и др.) заложили основу развития представлений о глауконите как хемогенном образовании морских илов. Гипотезу хемогенного происхождения этого минерала наиболее четко обосновал А. Хаддинг (Hadding, 1932), в дальнейшем она находит все больше и больше последователей (Формозова, 1949; Казаков, 1938, 1957; Горбунова, 1950^{1,2}, 1961; Бушинский, 1954; и многие другие).

Н. М. Страхов разработал основы теории диагенеза как физико-химического процесса уравнивания многокомпонентной системы реакционноспособных веществ в термодинамических условиях поверхности земной коры. Главная линия диагенеза определяется количеством и качеством реакционноспособного органического вещества, которое является генератором энергии и специфической физико-химической среды диагенеза.

Разложение органического вещества наиболее интенсивно протекает в верхних частях (1,5—2,0 м) осадка, а ниже процесс затормаживается. Причина этого кроется, по мнению О. К. Бордовского (1974), в смене факторов воздействия: в верхних горизонтах основными разрушителями органического вещества являются чрезвычайно активные аэробные бактерии и бентос, причем численность бактерий снижается в связи с изменением окислительно-восстановительного потенциала и токсичностью среды, и с глубиной их сменяют гораздо менее активные анаэробные бактерии. Активность биологических и физико-химических процессов снижается параллельно. Наибольшей интенсивностью отличаются биологические процессы морей и прибрежных океанических осадков, в которых создаются благоприятные условия для образования целого ряда аутигенных минералов (редукционная зона, по Н. М. Страхову). Активная бактериальная деятельность способствует локализации аутигенного минералообразования в слое осадка.

В поровых водах современных океанских восстановительных илов, рН которых достигает 8 и более, концентрация калия падает с глубиной (Шишкина, 1972) в связи с тем, что он сорбируется глинистыми минералами. Как известно (см. гл. 2), адсорбционная способность глинистых минералов увеличивается с ростом рН. В окислительной обстановке, при которой рН остается практически постоянным (от нейтральной до слабо кислой реакции среды) происходит подводное выветривание калийсодержащих минералов, благодаря чему концентрация этого элемента в иловой воде повышается.

Иловые воды восстановленных осадков некоторые авторы (Страхов, 1953, 1972; Ерощев-Шак, 1962; Ратеев, 1964) рассматривают как среду, благоприятную для образования аутигенных иллитов.

Магний, а возможно и калий, поступают в иловую воду из наддонной в результате интенсивно развивающегося в раннем диагенезе обмена на веществ. Весь комплекс редукционных и обменных реакций должен привести к насыщению иловых вод некоторыми ионами, которые могут выпадать в осадок, образуя диагенетические минералы.

Общая схема диагенеза справедлива как для современных, так и для древних осадков гумидных и аридных зон для бассейнов с нормально аэрируемой водой и с сероводородным заражением, для бассейнов морского и континентального типа. Однако остается неясным, почему при всех благоприятных условиях нормально развитой редукционной зоны современных осадков океана в них до сих пор не удалось установить иловых вод, насыщенных элементами, необходимыми для образования, например, глауконита. Фактически концентрация элементов (K, Mg и др.) достигает величин, при которых происходят только реакции обмена. Не являются ли реакции обмена показателем того, что хемогенная садка минералов в современных условиях происходить не может?

Рассмотрим некоторые общие черты современной эпохи: климат, тектонику, процессы выветривания, некоторые особенности современного аутигенного минералообразования.

Современную эпоху характеризуют климатический минимум (Emliani, 1966; Силицын, 1967; Будыко, 1974), высокое стояние континентов и в связи с этим резкое сокращение площади акваторий (Шлейников, 1975), наличие реликтовых, а не современных кор выветривания (Акаемов и др., 1975), резко выраженное терригенное осадконакопление в океанах (Страхов, 1961; Безруков и др., 1961; Лисицын, 1974), отсутствие процессов хемогенного карбонато- и кремненакопления в океане (эти процессы являются почти исключительно биогенными; Лисицын и др., 1966; Лисицын, 1974), ничтожный привнос элементов в конечные водоемы стока (океан) в растворимой форме (Современные осадки..., 1961; Лисицын, 1974), вялость редукционных процессов в океане (Бордовский, 1974) и, по-видимому, на континенте. В пользу последнего свидетельствует установленная А. В. Македоновым (1966) одна из характернейших особенностей современного конкрециеобразования: железо и марганец современных конкреций более чем на 99% находятся в окисной форме а не закисной. Такого не отмечалось ни для докембрия, ни для палеозоя, ни для мезозоя. Следует подчеркнуть, что окисножелезистые конкреции в общем составе современных конкреций резко преобладают как на континенте, так и в морях и океанах.

Для современного процесса, по Н. М. Страхову и А. В. Македонову, характерно почти полное отсутствие раннедиагенетических кремнистых конкреций, в том числе морских, лагунных и озерных, и чрезвычайно ограниченное развитие карбонатных конкреций в теплых мелководных морях, практически полное отсутствие конкреций глинозема, а среди карбонатов — магнезиальных разновидностей.

Резкое сокращение карбонатных конкреций при увеличении гидроокисных подтверждает, по мнению А. В. Македонова, выводы В. И. Вер-

надского, А. П. Виноградова, Н. М. Страхова, А. Б. Ронова и других исследователей о прогрессивном сокращении CO_2 и насыщении атмосферы кислородом от древних эпох к современной. Кроме того, состав конкреций отражает общие черты тектоники и климата современной геологической эпохи.

Приведенная характеристика современной геологической эпохи показывает, что два основных условия, необходимые для массового образования аутигенного глауконита (как и аутигенных минералов вообще, по Страхову, 1963) не реализуются: 1) ни суша, ни сам океан не дают достаточного количества основных минералообразующих элементов (кремния, алюминия, магния и др.) в растворимой форме; 2) в иловых водах осадка не установлены концентрации насыщения основных глауконитообразующих элементов, достаточные для выпадения рассматриваемого соединения в осадок. Поэтому не исключено, что обменные реакции элементов, которые характерны для редукционной зоны современных осадков, являются особенностью современного диагенетического процесса мелководных (шельфовых и материкового склона) осадков; одновременное существование восстановительных и окислительных реакций в осадке и установленные в них признаки выветривания калийсодержащих силикатов, очевидно, являются основной движущей силой реакций обмена.

Попытаемся выяснить соответствие общей характеристики современной геологической эпохи тем основным условиям, которые рассматриваются как благоприятные для аутигенного глауконитообразования в древние геологические эпохи.

В геологической истории можно наметить основные эпохи образования глауконита: низы нижнего, среднего и верхнего рифея, венд, нижний кембрий, нижний ордовик, верхняя юра, нижний мел, верхний мел, палеоген, миоцен. Нельзя сказать о полной одновременности эпох на всем земном шаре, можно лишь говорить о синхронности глауконитообразования для отдельных регионов. Таким образом, верхнемеловая эпоха на северо-западе Восточно-Европейской платформы проявляется в глауконитах сеномана, в центральных и восточных ее районах — кампан-маастрихта, в Западно-Сибирской низменности — коньяк-сантон-маастрихт-дания и т. д.

Мезозойская эра, как сейчас хорошо известно, характеризуется отсутствием оледенений, столь широко развивавшихся в верхнепалеозойское время. По данным А. Б. Ронова, от триаса к верхнему мелу изменяется соотношение терригенного и карбонатного осадконакопления в пользу карбонатного. В геосинклиналиях накапливались мощные терригенные и терригенно-карбонатные флишевые толщи, в которых широко распространен глауконит. Мезозойская эра отличалась в целом теплым и ровным климатом со слабой климатической дифференциацией по широте и во времени (Синицын, 1967). Среднегодовая температура по изотопным данным (Тейс, Найдин, 1973) варьирует от 30 до 13°C. Некоторое относительное похолодание характерно для средней юры, нижнего мела и самого конца верхнего мела, при этом на востоке температуры были несколько более низкими, чем на западе (Тейс, Найдин, 1973).

На протяжении последних 130 млн. лет (как и в более древние времена) продолжала существовать тенденция к снижению средней температуры воздуха у поверхности земли, однако на этом фоне выделяются температурные максимумы около 130, 110, 85, 60 и 22 млн. лет назад (Emiliani, 1966). Эти максимумы совпадают с названными выше эпохами аутигенного глауконитообразования. Как глауконит, климатические максимумы не проявлялись повсеместно (Тейс, Найдин, 1973), хотя и распространялись на значительной площади (в пределах крупных регионов).

Отмеченные периоды глауконитообразования в геологической истории являются таласократическими, они характеризуются низким стоянием континентов и обширными морскими трансгрессиями. В мезозойское

и кайнозойское время развитие глауконита совпадает с эпохами интенсивного распространения кор выветривания (Архангельский, 1954; Пустановалов, 1940; Страхов, 1947, 1963; Казаринов, 1958; Казанский, 1963).

Труднее выявить специфические черты древних эпох, особенно в узкие интервалы времени. Опускание континентов и таласократический режим характерны для нижнего кембрия и нижнего ордовика. Исходя из общих теоретических предпосылок об эволюции атмосферы и литологического состава осадочных отложений, геохимии (Страхов, 1963; и др.) предполагают, что докембрийские и нижнепалеозойские моря имели более высокую температуру воды, чем мезозойские: в глубоком докембрии она была около 100°C (Синицын, 1967), к нижнему палеозою понизилась, но пределы этих температур точно не известны.

Развитие кор выветривания в древние эпохи (в палеозое и докембрии) установлено многими исследователями (Головенко, 1967; Рифейские отложения..., 1973; Додатко, 1975; Шамшина, Шпунт, 1975; Максумова, 1975), хотя точное их датирование затруднительно.

С глауконитом ассоциируются шамозиты, которые часто образуют микроконкреции, хотя и тонкодисперсные массы этих минералов встречаются, причем значительно чаще, чем глауконита. Шамозитсодержащие толщи являются прибрежными аналогами глауконитовых отложений в областях гумидного климата и могут служить индикаторами лагуно-дельтовых фаций с пониженной соленостью морской воды (Кротов, 1953; Казанский, 1963; Белоус, 1964; Николаева, 1967; Николаева, Сенин, Голубова, 1971; Николаева, Сепин, 1975; Каплан, Николаева, 1975). Нами также было установлено, что в третичных и мезозойских отложениях граница хлоритовых и глауконитовых фаций выделяется серией смешанослойных глауконит-хлорит-сметитовых минералов. Зона перехода этих фаций в палеозойских и докембрийских отложениях фиксируется микроконкрециями со смесью этих минералов. Однако близкие по возрасту древние аутигенные образования изучены сейчас не во многих местах и, возможно, отмеченный пример не дает исчерпывающей характеристики зоны перехода в нижнепалеозойских и докембрийских отложениях.

Близкая ассоциация в пространстве и во времени глауконита с шамозитом хорошо известна. Нам хотелось подчеркнуть это в качестве характерного признака эпох глауконитообразования, хотя ассоциацию эту, конечно, нельзя считать обязательной.

Таким образом, в самых общих чертах можно наметить сходство древних и молодых эпох образования глауконита: температурные оптимумы, низкое стояние континентов, развитие трансгрессий и кор выветривания. Однако в будущем более полные сведения по геологии и генезису молодых (мезозойских, кайнозойских) глауконитоносных отложений помогут уточнить достаточно объективно характеристику условий глауконитообразования в древние эпохи и в целом.

Даже беглое сравнение современной геологической эпохи с эпохами глауконитообразования показывает, что при значительном сходстве последних между собой они отличаются от современной геологической эпохи, что, как и данные по геологии и возрасту глауконита в осадках океана, доказывает отсутствие предпосылок для современного процесса образования этого минерала. Отсюда следует, что модель современного морского осадконакопления может иметь ограниченное применение при восстановлении условий возникновения минералов группы глауконита в прошлом.

Определяющее значение для понимания рассматриваемого вопроса имеет учение о диагенезе, или редукционной зоне осадков, с которой связано образование конкреций вообще и микроконкреций глауконита в частности.

Изучив редукционную зону в Тихом океане, Н. М. Страхов пришел к выводу, что эта зона отчетливо тяготеет к периферии океана,

к акваториям, прилегающим к континентам. Аналогичную тенденцию в распределении реакционноспособного органического вещества отмечают О. К. Бордовский (1974), Е. К. Романкевич (1974) и другие исследователи, что, очевидно, является характерным для положения редукционной зоны в бассейнах первой величины, каковыми считаются океаны. В древних бассейнах редукционные зоны более разнообразны по положению: одни из них тяготеют к центральным частям эпиконтинентального моря (например, в нижнекембрийское время на Сибирской платформе; Баженова и др., 1970), другие — к окраинным (там же в среднекембрийское время). Очевидно, в связи с дислокациями редукционной зоны распространение МГГ также менялось: от молодых эпох к древним мы находим все больше и больше примеров перемещения основных их концентраций от окраинных частей бассейна к приостровным центральным (в нижнем палеозое и докембрии, см. «Палеогеография СССР», Т. 1, 1974). Распределение осадков редукционных зон в древних морях отразилось на фациальной зональности аутигенных силикатов: в нижнем палеозое и докембрии мы повсеместно встречаем собственно минералы группы глауконита как у берега, так и в самых центральных частях бассейнов; в мезозойских и кайнозойских отложениях минералы группы глауконита в глубь бассейна сменяются монтмориллонитами.

Редукционные процессы в мезозойских и кайнозойских морях, как и в океанах, затухают с глубиной, поскольку в глубокие их участки поступают в основном устойчивые (остаточные) компоненты органического вещества. Создается обширная зона образования аутигенного монтмориллонита, благоприятная среда для которого характеризуется положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала при слабощелочной реакции, $pH \sim 8$ (Депплес, 1971; рис. 3.17), т. е. константами, близкими современной воде океана. Очевидно, поэтому монтмориллониты являются главным аутигенным минералом океанических глубоководных осадков, где они образуются на контакте морской воды с базальтами океанического ложа.

Таким образом, глауконит и монтмориллонит — хемогенные продукты двух разных физико-химических сред и зоны их образования четко разделены в пространстве. Совместное нахождение этих минералов (в породе или микроконкреции) свидетельствует об изменении (возможно неоднократном) физико-химических параметров среды аутигенного минералообразования, при этом не исключается частичная трансформация одного минерала в другой, однако чаще они образуют сростки в микроконкреции, либо механическую смесь микроконкреций разного состава, возникшую при перемыве осадков. Оба случая вполне вероятны в силу того, что глауконит является мелководно-морским образованием, т. е. образованием фациальной зоны, отличающейся максимальной мобиль-

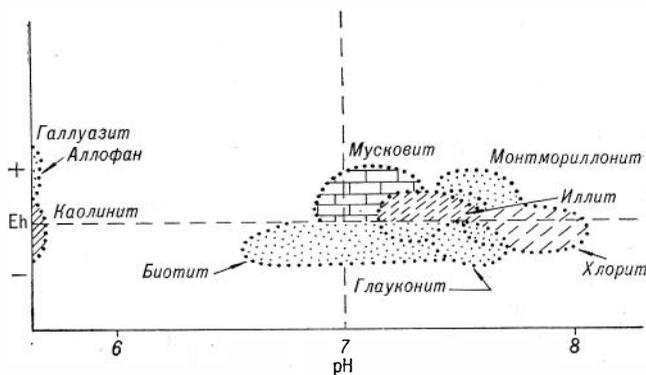


Рис. 3.17. Диаграмма устойчивости глинистых минералов и слюд в параметрах Eh—pH (по Депплесу, 1971).

ностью. Кроме того, имеет значение расположение зоны глауконитообразования в слое осадка, о чем подробнее будет сказано ниже. Изменение физико-химических параметров среды может происходить быстрее, нежели заканчивается рост микроконкреций, что объясняется не только неустойчивостью (частой периодической изменчивостью) среды, но и низкой скоростью роста микроконкреций. По мнению А. В. Македонова (1966), очень медленный рост — одна из отличительных особенностей морских и в еще большей степени глубоководных океанических микроконкреций. В таком случае при близкой скорости осадконакопления микроконкреции одного состава должны быть тем мельче, чем дальше от берега (континента или крупной островной суши) они образуются. В ряде случаев это положение оказывается справедливым для аутигенных глауконитов. Глубина образования глауконита в морском бассейне полностью должна определяться положением и морфологией редуccionной зоны, нормальному развитию которой не мешали бы движения воды и размывы осадка, т. е. за пределами литорали на глубинах шельфа порядка первых сотен (300—500) метров в океане, и вероятно 100—200 м в эпиконтинентальных морских бассейнах; в нижнепалеозойских и докембрийских морях она была меньшей, чем в мезозойских и кайнозойских эпиконтинентальных морских бассейнах.

Положение МГГ в разрезе молодых и древних толщ является различным. В фанерозойских отложениях их массовые скопления приурочены к основаниям трансгрессивно наслоенных толщ, на что неоднократно обращали внимание многие исследователи (Шатский, 1954; Лазаренко, 1956, 1963; Гиммельфарб, 1965; и др.). В докембрийских разрезах МГГ фиксируют вероятнее всего рецессионные этапы развития морского мелководья.

Увеличение интенсивности глауконитообразования (как и аутигенного силикатообразования вообще) на окраинах морских бассейнов от рифейского времени к кайнозойскому происходит на фоне сокращения морских и океанических акваторий и разрастания континентальной суши, т. е. на фоне общей длительной регрессии, которая должна была привести к увеличению массы продуктов разрушения пород континента в морских и океанических бассейнах (из расчета на единицу площади их поверхности). Особенно резко соотношение площадей суши и моря в пользу первой изменилось в мезозое и кайнозое (Леонтьев, 1970; Шлейников, 1975).

Основная нагрузка континентального стока падает на периферийную часть морских и океанических бассейнов, составляющую переходную (от континента к океану или морю) зону его миграции; нагрузка стока резко возросла в мезозойское и кайнозойское время. Это и привело, очевидно, к массовому развитию аутигенных силикатов в окраинных частях эпиконтинентальных морей и океанов, особенно в периоды интенсивного корообразования.

Изменялись ли черты аутигенно-диагенетического минералообразования во времени? В связи с этим следует обратить внимание на установленные нашими расчетами (см. гл. 1) прямо пропорциональные соотношения двухвалентного железа и магния в минералах группы глауконита осадочного генезиса. Количество двухвалентного железа в осадке возрастает с интенсивностью редуccionных процессов, поэтому параллельное увеличение в минерале магния можно объяснить характерным для восстановления осадков обменом веществ (Страхов, 1953, 1972), при котором магний из наддонной воды поступает в иловую, причем степень насыщения иловой воды магнием должна быть прямо пропорциональной интенсивности редуccionных процессов. Очевидно, соотношение двухвалентного железа и магния в глауконитах отражает одну из принципиальных особенностей аутигенного минералообразования в редуccionной зоне осадка. Судя по тому, что в однотипных формациях (терригенных, с одной стороны, и терригенно-карбонатных — с другой) глаукониты ха-

рактируются практически постоянным соотношением этих катионов, следует считать, что рассматриваемые минералы возникают синтетическим путем из насыщенного компонентами илового раствора. Постоянство отношения этих катионов позволяет сделать еще один вывод об условиях образования глауконитов: скорее всего, что это отношение устанавливается в определенной (причем узкой) зоне начального диагенеза. Косвенно в пользу последнего вывода свидетельствуют, как нам представляется, два обстоятельства. Во-первых, тот факт, что глаукониты чрезвычайно часто находятся в перемытом и окисленном состоянии, говорит о том, что они образуются на небольшой глубине от поверхности осадка; с окисленным глауконитом ассоциируются монтмориллонит и гидроокислы железа. Во-вторых, эти минералы часто подвергаются восстановлению железа (количество магния при этом в минерале не увеличивается, с глауконитом ассоциируется пирит), поэтому с нарастанием восстановительного потенциала среда становится неблагоприятной для образования глауконита и глауконит подвергается изменению. Обычно восстановительный потенциал в осадке возрастает с глубиной 1,5—2,5 м. Отсюда следует, что нижняя граница зоны глауконитообразования находится на небольшом расстоянии от границы соприкосновения осадка с наддонной водой (не более 2,0—2,5 м). Близкой величиной Н. М. Страхов определяет нижнюю границу зоны активного обмена веществ. О. К. Бордовский (1974) указывает, что наиболее интенсивное разложение органического вещества происходит в первых 1,5—2 м осадка.

Наконец, образование глауконита лимитировалось и, вероятно, не в меньшей степени, чем интенсивным обменом веществ, наличием реакционноспособного трехвалентного железа, которое также тяготеет к поверхностной зоне морского ила. Очевидно, возникновение этой формы окисного железа связано с начальной стадией разложения органического вещества, когда образуются гуминовые кислоты. В связи с последними рН на поверхности осадка, а также с глубиной снижается (О. К. Бордовский указывает значения от 8,0 до 6,4) в случае низких положительных или отрицательных значений Eh, что также должно способствовать переводу трехвалентного железа в растворимую форму.

Таким образом, рассмотренные данные подтверждают вывод Н. М. Страхова о том, что зона осадков, с которой может быть связано образование минералов группы глауконита, должна соответствовать зоне начального диагенеза, характеризующейся: 1) начальной стадией разложения органического вещества; 2) активным обменом веществ, при котором в иловую воду из наддонной динамично поступают необходимые для аутигенного минералообразования химические компоненты: Mg, K, Na, Ca, F и т. п.; 3) обилием реакционноспособных форм трехвалентного железа (в фанерозойских морях и, по-видимому, алюминия — в докембрийских).

Поскольку Fe^{2+} и Mg пропорциональны интенсивности процесса редукции, то отношение Fe^{2+}/Mg можно использовать для распознавания первичных неизмененных и измененных разновидностей МГГ: для первых оно должно быть постоянным, для вторых — варьирующим. При этом нужно учитывать состав и возраст формаций, из которых происходят минералы: в МГГ терригенно-карбонатных формаций, как было показано выше (см. § 3), отношение Fe^{2+}/Mg близко 1: 2,6; в терригенных 1: 2,4—2,0 (в зависимости от возраста пород). Учитывая эту тенденцию, можно сказать, что степень и характер изменений МГГ можно точнее определить при анализе их из отложений близкого состава и возраста (в пределах формации).

Изучение соотношения двухвалентного железа и магния в иловых водах осадка может представлять большой интерес для выявления морфологии и истории развития современной редукционной зоны.

При отношении двухвалентного железа и магния, близком к константе, абсолютные содержания этих катионов варьируют в МГГ значи-

тельно (см. гл. 1), увеличиваясь в разновидностях из карбонатных, особенно гипсоносно-доломитовых формаций нижнего кембрия и рифея. Можно ли считать такие минералы образованиями начального диагенеза и чем можно объяснить повышенные содержания в них двухвалентных катионов (железа и магния)? Поскольку в этих минералах отношение Fe^{2+}/Mg остается постоянным и равным таковому для карбонатных пород вообще, а между собой эти катионы коррелируются положительно, как и в минералах группы глауконита осадочного происхождения в целом, то безусловно можно связывать их образование с начальной стадией развития редукционной зоны. Поскольку образование гипсов и доломитов происходит при более высоких, чем у терригенных и карбонатных осадков значениях рН (Баас Беккинг и др., 1963), то, учитывая диаграмму соотношений форм железа, следует принять, что для образования МГГ в доломитах необходима более высокая интенсивность редукционных процессов, чтобы создать более высокие отрицательные значения Eh, при которых начинаются редукционные процессы в верхней зоне осадка и становится возможным образование рассматриваемых минералов. Поскольку гипсы и доломиты осаждаются в бассейнах с «повышенной» соленостью, можно считать, что для образования МГГ (с максимальным двухвалентным железом и магнием) в таких бассейнах нужно более интенсивное развитие редукции, чем в бассейне нормальной солености, где образуются железистые (Fe^{3+}) глаукониты. И действительно, среди палеозойских отложений Сибирской платформы нижнекембрийские отличаются самым высоким содержанием органического вещества (Баженова и др., 1970). Гипертрофированная редукция осадков в бассейнах с повышенной соленостью могла возникать не только и, возможно, не столько за счет повышенной биологической продуктивности моря, сколько за счет сапропелевого (а не гумусового, как в более молодых отложениях) типа органического вещества, а также консервирующего эффекта соленой воды.

Поскольку количество Fe^{2+} и Mg возрастает в МГГ с повышением солености, мы рекомендуем эти два элемента использовать в качестве индикатора ее эволюции в древних морских бассейнах как на площади, так и во времени. При этом следует иметь в виду, что МГГ в бассейнах со значительно повышенной соленостью редки, что, очевидно, объясняется спецификой обмена веществ в активной редукционной зоне осадка, либо, что тоже не исключено, агрессивностью иловых вод по отношению к этим минералам на следующей стадии диагенеза. В основном МГГ возникали в бассейнах с нормальной соленостью, в которых эти минералы широко распространены. Относительная легкость редукций в бассейнах нормальной солености, рН которых в мезозое и кайнозое приближалась к нейтральной (7—8), является еще одним благоприятным фактором реализации условий для массового развития аутигенных силикатов группы глауконита в эти геологические эпохи.

В последнее время все больше появляется фактов, свидетельствующих об изменении основного солевого состава океанской воды (Страхов, 1963; Ронов, 1964; Виноградов, 1967), принимаемой геологами за «нормальную» морскую воду. В первичном океане было более значительным, чем в современной его воде, преобладание натрия над калием, гораздо более высоким содержание магния. Концентрация кальция росла во времени. Количество калия, низкое в первичном океане, стало возрастать в связи с нарастанием дифференциации пород земной коры, особенно после образования глинистых сланцев и гранитов, а затем снова уменьшаться в связи с эволюцией осадконакопления и биосферы. «Нормально морская» соленость, по-видимому, не была постоянной в эпиконтинентальных морях. Самые низкие содержания для глауконитов Fe^{2+} и Mg характерны для юрских глауконитов, несколько выше — мелового возраста, еще выше — для глауконитов из третичных, нижнепалеозойских и докембрийских терригенных и терригенно-карбонатных формаций (см. табл. 3.1—3.3

и 3.46). Таковой же, очевидно, была тенденция изменения солености морских вод: будучи минимальной в (триасе) юре, т. е. после пермской эпохи соленакпления, она увеличивалась в меловое и третичное время, достигнув практически солености нижнепалеозойской эпохи. К аналогичному выводу пришли И. С. Грамберг и Н. С. Спирос (1965) на основании изучения поглощенного комплекса глин. В разновозрастных минералах содержание Fe^{2+} и Mg растет от терригенных формаций к терригенно-карбонатным, от известняковых к известняково-доломитовым и гипсоносно-доломитовым, что свидетельствует о дифференциации разновозрастных бассейнов по солености. Особенно резкие различия солености по МГГ намечаются в нижнепалеозойское и докембрийское время. Среди рассмотренных выше карбонатных формаций при самой низкой солености (судя по содержанию Fe^{2+} и Mg) образовалась формация писчего мела умеренной гумидной зоны позднемелового времени, а при самой высокой — гипсоносно-доломитовые формации нижнего палеозоя и верхнего докембрия.

Мезозойские и кайнозойские МГГ в отличие от нижнепалеозойских и докембрийских содержат больше кальция и натрия, и кальций в основном замещает не калий, как считалось ранее, а по-видимому магний в октаэдрах (см. табл. 3.1—3.3 и 3.46). Нам представляется, что это связано с изменением состава морской воды: в позднем докембрии и нижнем палеозое состав был смещен в пользу магния, а в более поздние эпохи — в пользу кальция и натрия. Накопление кальция происходило в океане в основном биогенным путем по мере развития скелетной фауны. В соответствии с этим выводом находится факт почти полного насыщения современных океанических вод кальцием и высокого содержания натрия.

Эволюция химического состава МГГ показывает, что состав морской воды мезозойских и кайнозойских эпиконтинентальных бассейнов, в которых они образовались, была близка составу современной океанской воды. Поэтому можно предположить, что и в геологической истории воды океана и эпиконтинентальных морских бассейнов эволюционировали одинаково (в одном направлении).

§ 8. Пригодность минералов группы глауконита для изотопного датирования

На принципиальную возможность использования аутигенных слюдистых минералов для изотопного датирования осадочных отложений около 20 лет тому назад указал М. М. Рубинштейн (1955), и с того времени многие лаборатории разных стран систематически проводят многочисленные определения их абсолютного возраста.

К методу абсолютного датирования специалисты-геологи предъявляют более высокие требования по сравнению с датированием относительным. От метода абсолютной геохронологии геологи ждут не только подтверждения своих данных, но и, главным образом, уточнения и детализации датировок слоев, пачек и других единиц наложения осадочных толщ.

Однако использование глауконита для определения изотопного возраста до последнего времени сопряжено с серьезными затруднениями, поскольку большая часть изотопных дат не дает совпадения даже с геологическим возрастом отложений (Полевая, Мурина, Казаков, 1960₁; Evernden и др., 1960_{1,2}; Рубинштейн, 1967; Гаррис и др., 1975).

Замечено, что если глауконит в кайнозойских толщах нередко показывает «удревненные» цифры (Рубинштейн, 1967; и др.), то в палеозойских и докембрийских отложениях — как правило, «омоложенные». Те и другие в конкретных случаях являются одинаково неожиданными, природа этих искажений не раскрыта до конца и фактически нет критериев (либо они совершенно недостаточны), по которым можно было бы эти цифры предсказывать. Поэтому до сих пор остро стоит вопрос о выборе репер-

ных проб глауконита для геохронологических исследований и о совершенствовании методики последних.

Решение этой сложной задачи идет по двум разным направлениям. Первое — это повышение производительности и точности самих изотопных измерений и изучение оптимальных условий отжига проб, поскольку при отжиге возможна некоторая потеря материала вследствие его летучести, а кроме того, в приборе образуется большое количество «сажи», в связи с чем чистка его при анализах глауконита должна проходить чаще, чем при исследовании многих других минералов и пород. Не исключено, что быстрая загрязненность приборов влияет и на точность анализов.

Второе направление — это изучение самих глауконитов и сохранности в них радиогенного аргона в экспериментальных условиях, а также в зависимости от их геологической истории. Однако до последнего времени природные МГГ и их геологическая история изучены совершенно недостаточно, поэтому в подавляющем большинстве случаев отбор реперных проб для изотопных исследований не планируется, а удовлетворительные цифры получаются так же случайно, как и неудовлетворительные. В последнем случае для объяснения отклонений дат от ожидаемых на основе общегеологических представлений приводятся данные известных экспериментов. Однако без анализа природного материала такое объяснение представляется умозрительным и не является однозначным.

Рассмотрим некоторые результаты экспериментов, направленных на изучение выхода аргона из МГГ.

Проводилось изучение кинетики миграции радиогенного аргона из глауконита при атмосферном давлении и повышенной температуре, а также энергии его активации. Несмотря на некоторые первоначальные разногласия (Амирханов и др., 1975, 1958, 1960; Полевая и др., 1960_{1,2}; Мурина, Спрингсон, 1961; Evernden e. a., 1960, 1961; Рубинштейн, 1967), в конечном счете исследователи пришли к выводу, что при атмосферном давлении аргон выходит из структуры глауконита в основном при температуре 450—600°C, приблизительно совпадая с потерей гидроксильных анионов. Это привело специалистов к мнению, что аргон в глауконите обладает одной энергией активации. С. С. Сардаров с коллегами (1968) и Л. И. Анохина (1969) определили величину энергии активации, которая оказалась равной 60 ккал/моль и близкой таковой для аргона ряда высокотемпературных слюд (биотита, флогопита).

Проведено также изучение выхода аргона из структуры глауконита, прогреваемого в условиях вакуума. При этом главный температурный максимум удаления аргона снижается до 300°C (Полевая и др., 1960_{1,2}; Мурина, Спрингсон, 1961; Рубинштейн и др., 1959; Evernden e. a., 1960; Рубинштейн, 1967), что опять-таки почти совпадает с удалением из структуры гидроксильных анионов.

Изученные МГГ разного возраста (см. гл. 2), включая вендские, верхне- и среднерифейские, в условиях катагенеза подвергались воздействию температуры порядка 220—250°C, а глубина погружения пород не превышала 5 км, поэтому следует согласиться с мнением Г. А. Казакова (1963) и Л. И. Анохиной (1969) о том, что температуры и давления на стадии глубинного катагенеза и даже метагенеза не оказывали существенного преобразующего воздействия на структуру глауконита, и, следовательно, на сохранность в нем радиогенного аргона.

В связи с этим совершенно неубедительны выводы группы американских исследователей (Evernden e. a., 1961) о резком искажении возраста эоценового глауконита Калифорнии, будто бы обусловленном температурой и давлением в связи с погружением пород (от 33 млн. лет на глубине около 6000 футов до 18 млн. лет на глубине 12000 футов), каким бы очевидным оно ни казалось. Морфология зерен и минералогия этих глауконитов не изучены, генезис его и характер изменений не выяснились, поэтому можно говорить лишь о предполагаемом влиянии на возраст глу-

бины погружения пород. Однако в данном случае не исключены другие причины искажения возраста, характерные для глауконитов базальных горизонтов трансгрессивно наложенных осадочных серий. Как было показано на многочисленных примерах отложений разного возраста (см. § 6 настоящей главы) и как широко отмечается в литературе, в основании трансгрессивных серий обычно скапливаются повышенные концентрации микроконкреций МГГ. Они всегда привлекали внимание исследователей и изучены во многих отношениях полнее (в том числе и геохронологически), чем минералы, имеющие низкие концентрации в породе. Однако в большинстве случаев такие концентрации глауконита являются аллотигенными, и минералы почти всегда (но в разной степени) изменены еще на стадии седиментации и перемыва осадков. С этой точки зрения глаукониты эоценовых отложений Калифорнии совершенно не рассматривались, хотя резкое искажение их возраста именно в основании трансгрессивной серии не исключает изменения этих минералов в связи с седиментационными а не катагенетическими преобразованиями.

Кроме главного температурного максимума, при котором из глауконита удаляется основная масса аргона, многими исследователями отмечается предшествующий ему более слабый температурный эффект при 300°C в условиях нормального давления, с которым также связан выход аргона (Амирханов и др., 1957, 1958, 1960; Evernden e. a., 1960; Рубинштейн, 1967). Этот температурный интервал, при котором за период эксперимента удаляется лишь небольшая доля всего аргона, совпадает с окислением двухвалентного железа. При окислении железа происходит некоторое изменение структуры (подробнее см. в гл. 2), вследствие чего облегчается диффузия газа из кристаллической решетки. С окислением железа многие исследователи связывают нарушение первичного Ar-K отношения в результате утечки аргона и в связи с этим «омоложение» абсолютного возраста глауконита в природных условиях (Казаков, 1963; Рубинштейн, 1967).

В литературе имеются многочисленные указания на изменение абсолютного возраста глауконитов, при отборе мономинеральных фракций которых (преимущественно из карбонатных пород) применялись кислоты или тяжелые жидкости, особенно содержащие калий и таллий. При реакции с кислотой (см. гл. 2) глауконит более активно теряет октаэдрические катионы, чем калий, происходит изменение структуры минерала и в связи с этим, очевидно, облегчается утечка радиогенного аргона, «омолаживается» и возраст.

Работами П. М. Харлея и И. Ф. Эверндена с соавторами (Hurley e. a., 1960; Evernden e. a., 1961) было сформулировано представление об «омоложении» цифр абсолютного возраста глауконита в связи с захватом калия как на стадии диагенеза, так и особенно катагенеза. С этих пор многие исследователи объясняли таким захватом главным образом «омоложение» глауконитов нижнего палеозоя, которые по данным ряда авторов (Smulikowski, 1954; Hower, 1961; Казаков, 1962) и нашим, обладают самыми высокими средними содержаниями калия (если не разделять микроконкреции по минеральному составу), поскольку для этого интервала нехарактерен глобулярный монтмориллонит, обычно ассоциирующийся с глауконитом в мезозойских и кайнозойских отложениях. С какими-либо другими химическими изменениями слюдяной структуры минерала поглощение калия не связывалось. Считалось, что он фиксируется разбухающими слоями монтмориллонита.

В последнее время представление об образовании глауконита за счет фиксации калия смектитом на разных стадиях существования осадочных отложений (от диагенеза до катагенеза) развивается и в нашей стране (Шутов и др., 1975; Кац и др., 1974). С этих позиций объясняется преимущественное и более сильное «омоложение» возраста «глауконитов» с относительно пониженным содержанием калия. Таким образом, гипотеза

теза трансформации смектитов в глауконит (с поглощением калия) дважды получила признание «универсальной»: вначале при объяснении ряда аутигенных силикатов смектит — глауконит в поверхностном слое донных осадков океана (Ehlmann *et al.*, 1963), а затем для объяснения всех отклонений цифр абсолютного возраста в сторону их уменьшения по сравнению со шкалой.

Как показали наши исследования, фиксация калия действительно имеет место, однако эти реакции далеко не столь универсальны, как считают некоторые исследователи в настоящее время, а главное, они не являются самостоятельными, им сопутствуют другие реакции химического изменения МГГ, чаще всего восстановление двухвалентного железа или замещение кремния трехвалентным железом (при ожелезнении). Очевидно, изменение Ag-K отношения и в данном случае связано не только (и возможно не столько) с фиксацией калия, сколько с потерей радиогенного аргона при химическом изменении в октаэдрических и тетраэдрических слоях кристаллической решетки минерала.

Данные о весьма небольшом содержании обменного калия (Комлев, 1960; Полевая, Мурина, Казаков, 1960; Мурина, 1962; Феношина, 1963; Казаков, 1962) в микроконкрециях как соответствующих, так и не соответствующих теоретическому составу МГГ также показывают, что удаление доли аргона, пропорциональной количеству обменного калия, в большинстве случаев должно укладываться в процент погрешности определения цифр абсолютного возраста и поэтому не может вести к существенному «омоложению» абсолютного возраста МГГ.

Г. А. Казаков и Г. И. Теплинский (1966) высказали предположение о том, что калий располагается не в межслоевом промежутке, а вместе с аргоном входит в «колодцы», образуемые гексагональной сеткой тетраэдров, и имеет валентную связь не только с тетраэдрическими, но и с октаэдрическими сетками. Этот калий прочно удерживается структурой (как и аргон). Указанные авторы считают, что аргон значительно легче удаляется из кристаллитов поверхностной зоны глобуль и с поверхностью с оборванными связями. Остается невыясненной природа последних.

К близкому выводу пришли Г. Р. Томпсон и Дж. Ховер (Thompson, Hower, 1973) при изучении скорости выноса калия из структуры глауконита при обработке его кислотой. Авторы установили три типа связи калия со структурой: слабую (обменного калия разбухающих слоев), среднюю (поверхности кристалла) и сильную (основную часть калия слюдяной структуры) и полагают, что аргон, возникающий при распаде калия в двух первых позициях, не может удерживаться структурой и легко диффундирует, искажая Ag-K отношение в сторону избытка последнего.

Следует заметить, что ни Г. А. Казаков с Г. И. Теплинским, ни Р. Г. Томпсон с Дж. Ховером не указывают, соответствует ли состав минералов, с которыми проводились эксперименты, теоретическому составу МГГ и являются ли минералы измененными или неизменными. Как первое, так и особенно второе различие может быть причиной принципиальных различий и подвижности радиогенного аргона (а также и калия). Основным подтверждением нашего заключения может служить в настоящее время тот факт, что МГГ в отложениях практически всего возрастного интервала их распространения, т. е. от нижнего рифея до кайнозоя, наряду с «омоложенным» показывают и достоверный абсолютный возраст. Очевидно, последний должен соответствовать таким разновидностям минералов, в которых радиогенный аргон и калий прочно удерживаются в структуре.

Таким образом, реальные потери аргона рассматриваемыми минералами можно связать лишь с процессами их химического изменения, деформирующими решетку минералов. Многие процессы изменения моделируются в экспериментальных условиях (дегидросилизация, окисление двухвалентного железа при повышенной температуре, изменение

параметров решетки при нагревании и (или) нагрузке давления (статической или стрессовой), вынос катионов, в том числе калия, из структуры при кислотной активации). Вынос калия сопутствует многим реакциям изменения МГГ (см. гл. 2) и в целом отмечается значительно чаще, чем поглощение этого элемента. «Омоложение» возраста происходит в связи с реакциями как первого, так и второго типов. Поэтому можно сделать вывод, что измененные МГГ всегда (или в подавляющем большинстве случаев) показывают искаженный изотопный возраст. Это касается всех генетических разновидностей микроконкреций: аутигенных, аллотигенных и терригенных. В этом ряду скорее следовало бы ожидать нарастание степени удревления абсолютного возраста, что в ряде случаев, как было отмечено выше, действительно имеет место, однако, в связи с тем, что в этом же ряду усиливается степень их изменений, можно ожидать весь набор цифр (удревленных, нормальных и «омоложенных») и в аллотигенных, и в терригенных разновидностях. Отсюда следует, что без установления происхождения и изменений микроконкреций нельзя поручиться за достоверность их абсолютного возраста, с какой бы точностью ни были проведены измерения.

Кроме указанных факторов на сохранность аргона, а следовательно, и абсолютный возраст влияет степень совершенства структуры МГГ, их кристалличность и насыщение твердого вещества жидкими включениями. Однако с этой точки зрения МГГ, как, впрочем, и почти все другие калийсодержащие силикаты, по которым ведутся изотопные датировки, изучены совершенно недостаточно. Работы в этом плане только начинают входить в практику минералогических исследований, они достаточно сложны и трудоемки. Следует также уделять больше внимания изучению морфологии зерен МГГ и их внутреннего строения, поскольку можно ожидать, что вермукулито- и слюдоподобные агрегаты окажутся более устойчивыми к реакциям изменения, чем микрозернистые.

Химические изменения МГГ в природных условиях (см. гл. 2 и § 6 настоящей главы), проявляются на больших площадях и вполне могут картироваться. Поэтому в свете приведенных в нашей работе данных об изменении этих минералов следует проанализировать результаты геохронологических исследований, сопоставив с ними закономерности отклонений цифр абсолютного возраста. Однако, поскольку минералогические и изотопные исследования проводятся разными авторами, и результаты тех и других публикуются порознь, постольку наши сопоставления могут быть сделаны лишь в общем виде в пределах рассмотренных выше формаций. Изучение МГГ совместными усилиями геологов и физиков позволит в дальнейшем детализировать и конкретизировать такие сопоставления.

Мы повторили проведенное ранее М. М. Рубинштейном изучение несходимости абсолютных датировок МГГ из толщ фанерозоя (рис. 3.18—3.19) с эталонной шкалой. Сделана также попытка проанализировать цифры абсолютного возраста МГГ докембрия (рис. 3.20). За эталонные приняты пересмотренные геохронологические шкалы А. Холмса (1963) и М. А. Гаррис с соавторами (Гаррис и др., 1964). Для МГГ из отложений от нижнего рифея до неогена построены графики отклонения цифр в процентах в зависимости от содержания калия, типа вмещающей глаукоцитиносной формации и территории ее локализации. Достоверными считаются определения, отклонения которых от эталонной шкалы не превышают указанной на соответствующих графиках точности измерения.

Если принять точность определений $\pm 5\%$, то процент достоверных цифр распределится следующим образом (см. рис. 3.19): палеоген и венд — 44—45%, неоген — 40, верхний мел и нижний ордовик — по 20, нижний мел — 15, юра — 10 и нижний кембрий — 7%. Если принять точность определений $\pm 10\%$, то процент достоверных цифр увеличится, но порядок распределения отклонений таких датировок от эталонной шкалы по воз-

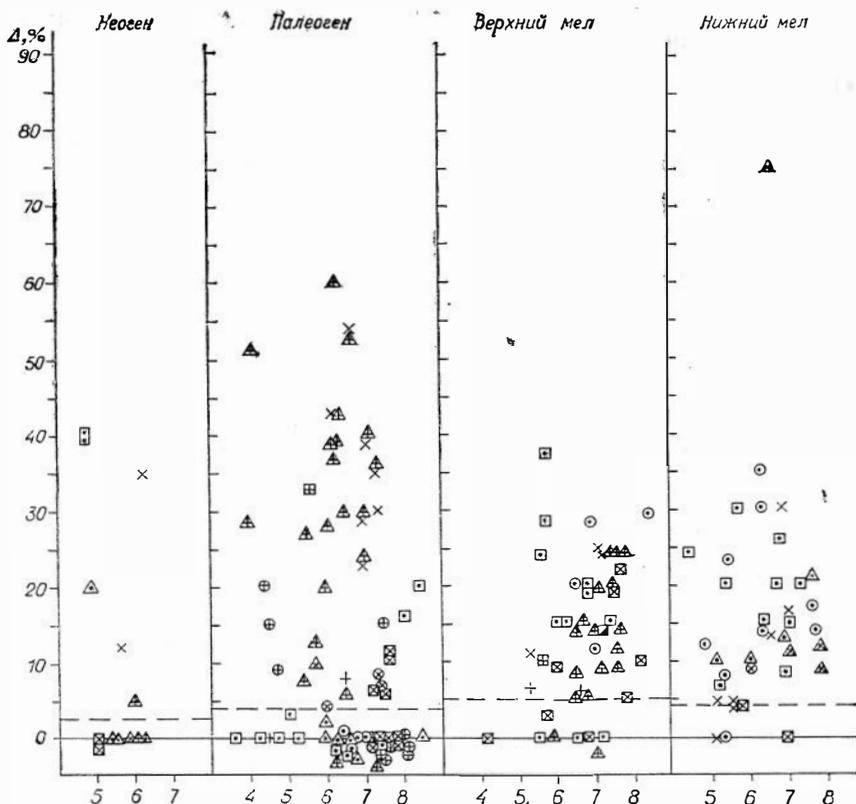
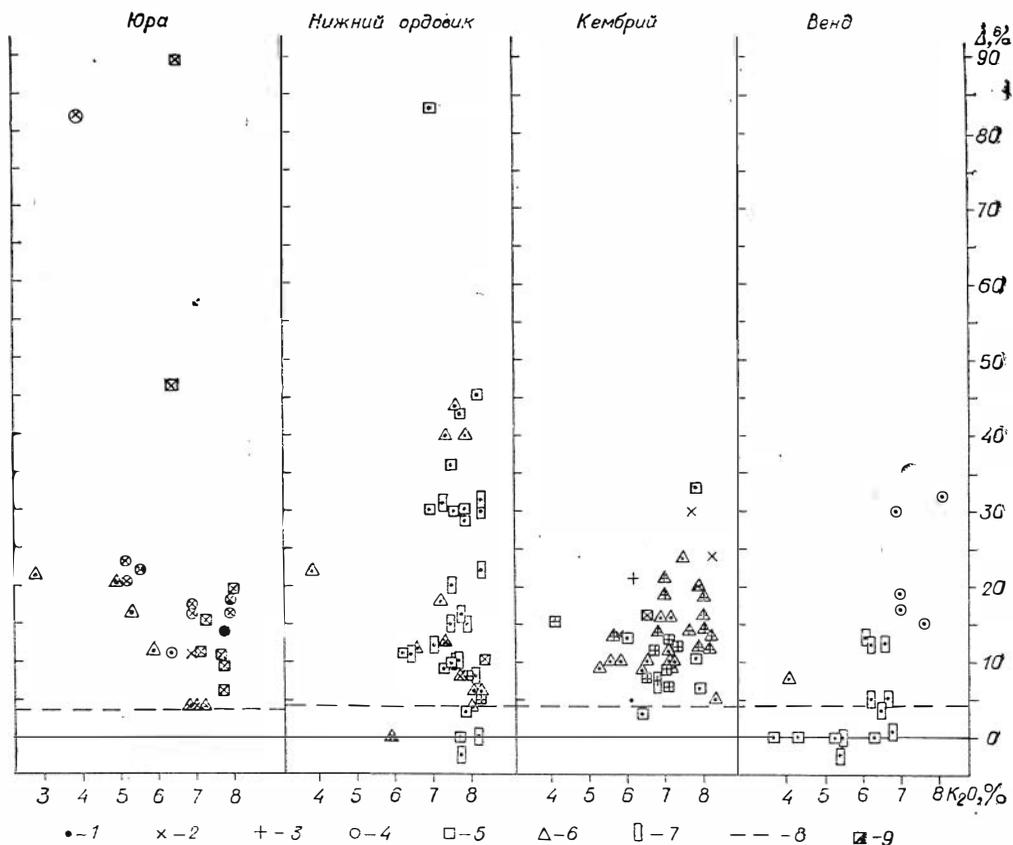


Рис. 3.18. Расхождения цифр изотопного возраста со
 1 — территории СССР; 2 — территории Западной Европы; 3 — территории Север известняковая; 6 — терригенно-глинистая; 7 — терригенно-доломитово-известняковая формация.
 Для рис. 3.18—3.20 использованы (кроме наших) данные следующих авторов: Амир Казаков, Кнорре, Прокопьева, 1965; Казаков, Кнорре, Стрижов, 1966; Казаков, 1964; Полевая, 1961; Полевая, Казаков, Мурина, 1960; Полевая, Мурина, Казаков, Рубинштейн, 1967; Семенов и др., 1960; Семенов и др., 1963; Тугаринов и др., 1956; Evertsen e.a., 1960, 1964; Gygi, McDowell, 1970; Herzog, Finson, Cormier, 1958; McDougall, Cooper, 1963; McDougall e.a., 1965; Wasserburg

растным интервалам фактически сохраняется: палеоген и венд — по 60%, верхний мел и нижний ордовик — 38—40, нижний мел — 33 и юра — 20%. В этом общем ряду особняком стоят неогеновые и нижнекембрийские МГГ — для первых процент достоверных дат практически не меняется, при точности анализа от ± 5 до $\pm 15\%$. Для нижнего кембрия число достоверных определений резко возрастает с увеличением допустимой ошибки определений: до 39% при точности $\pm 10\%$ и до 70% при точности $\pm 15\%$. Аналогичная тенденция отмечается для дат нижнеордовикских МГГ — 60% достоверных дат при точности $\pm 15\%$ (ср. с 40% при точности $\pm 10\%$). Если учесть, что все эти отклонения имеют только знак минус, т. е. в сторону «омоложения», то следует согласиться с мнением М. М. Рубинштейна (1967), что для нижнепалеозойских МГГ, отличающихся высоким содержанием калия и радиогенного аргона, допустимая ошибка определения не должна превышать $\pm 5\%$. В соответствии с этим более высокие отклонения от эталонной шкалы следует считать признаком недостоверности дат. Последние получены для МГГ, претерпевших изменения.

Следует подчеркнуть, что для нижнеордовикских МГГ, среди которых сходимость цифр отмечается для 20% проб, достоверные даты (с точ-



шкалой (в %) по глауконитам из разных формаций.

ной Америки, Австралии, Новой Зеландии. Формации: 4 — терригенно-кварцевая; 5 — терригенно-вал; 8 — допустимая ошибка определений (принимаемый предел точности); 9 — терригенно-мело-

ханов, Магатаев, 1960; Божко и др., 1971; Гаррис, 1961; Гаррис и др., 1963; Ивановская и др., 1973; Кнорре, 1973; Келлер и др., 1963; Кляровский и др., 1961; Кляровский, 1972; Овчинников и др., 1960; Полевая, Казаков, 1961; Полевая и др., 1962; Рубинштейн, 1958; Рубинштейн и др., 1961; 1965; Харлей, 1963; Челжемов и др., 1971; Allen, Denson, Rex, 1964; Bodelle, 1969; Cormier e. a., Hurley e. a., 1959, 1960; Kaneoka, Hasegawa, 1971; Kreuzer e. a., 1973; Lipsen, 1958; Hayden, Jensen, 1956; Webb, Mc Dougall, Cooper, 1963.

ностью $\pm 5\%$) показали МГГ с максимально высоким содержанием калия (отвечающие теоретическому составу), что свидетельствует о прочной связи радиогенного аргона в структуре этих минералов.

В самом общем виде в пределах рассматриваемого стратиграфического интервала (от нижнего рифея до неогена) можно наметить как бы три мегацикла, в каждом из которых сходимость датировок возрастает снизу вверх по стратиграфической шкале: 1 — от нижнего рифея к верхнему рифею и венду; 2 — от нижнего кембрия к ордовику (и возможно верхнему палеозою) и 3 — от юры (возможно триаса) к палеогену.

Для первого мегацикла (см. рис. 3.20) можно наблюдать следующее. Максимум на гистограмме цифр абсолютного возраста нижнего рифея падает на 1300—1400 млн. лет, т. е. выходит за верхний возрастной предел этого подразделения, и вся гистограмма заметно растянута в сторону «омоложенных» значений. Достоверные цифры получены для МГГ терригенно-кварцевых формаций. Для среднего рифея максимум дат на гистограмме падает почти на середину этого стратиграфического интервала, однако большая часть цифр смещена вверх по шкале в сторону «омоложенных» значений. Сходимые цифры получены в основном для МГГ терригенно-кварцевых формаций. Для верхнего рифея максимум гисто-

граммы распределения цифр возраста почти совпадает со всем его стратиграфическим интервалом, тогда как концы гистограммы выходят за пределы последнего как вверх, так и вниз по шкале, т. е. как в сторону «омоложенных», так и в сторону «удревненных» значений. Достоверные цифры получены из формаций трех типов: терригенно-кварцевых, терригенно-глинистых и терригенно-известняковых, однако основная масса таких дат происходит из формаций первого типа.

Довольно высока (45%) сходимость со шкалой цифр абсолютного возраста вендских МГГ, однако в отличие от всех рифейских МГГ с достоверными цифрами в венде происходят из группы терригенно-карбонатных формаций (терригенно-известняковых и терригенно-доломитово-известняковых).

В рифейских толщах достоверные цифры показывают МГГ с максимальным содержанием калия, в венде — также с довольно высоким (K_2O —5—7%). Поэтому для всех этих минералов, а особенно для рифейских (как и для нижнепалеозойских) точность определений должна, по-видимому, определяться цифрой $\pm 5\%$.

Общие черты второго мегацикла как бы повторяют характеристику первого: в нижнем кембрии, соответствующем началу цикла, процент достоверных датировок значительно ниже, чем в нижнем ордовике (см. рис. 3.18 и 3.19). В том и другом подразделении достоверные цифры установлены для МГГ, происходящих из терригенно-глинистых, терригенно-известняковых, реже (в ордовике) из терригенно-доломитово-известняковых формаций.

В третьем мегацикле сходимость цифр абсолютного возраста со шкалой очень низка для юры (верхней), в которой достоверные цифры для МГГ происходят из терригенно-глинистых формаций. В нижнем мелу, число достоверных цифр в котором возрастает до 15% (против 10% для юры), сходимость цифр с эталонной шкалой установлена для МГГ из терригенно-кварцевых и терригенно-известняковых формаций. В верхнем мелу достоверные даты получены для МГГ из терригенно-глинистых и терригенно-известняковых формаций. В палеогене возрастает не только общий процент достоверных цифр, но и разнообразие формаций, из которых получены такие цифры: терригенно-кварцевые, терригенно-глинистые, терригенно-известняковые. Наряду с «омоложенными» характерны «удревненные» цифры.

Причина преимущественного искажения цифр абсолютного возраста МГГ в основаниях мегациклов представляется нам единой. Такой причиной могла быть неустойчивость физико-химической среды в морском бассейне, связанная со стадией становления его солевого состава. О том, что такие изменения происходили на отмеченных рубежах, указывает ряд хорошо известных фактов: появление самих МГГ в нижнем рифее, скелетной фауны — в нижнем кембрии, заметное опреснение морской воды после верхнепалеозойского соленакопления, смена состава карбонатов на этих рубежах и другие.

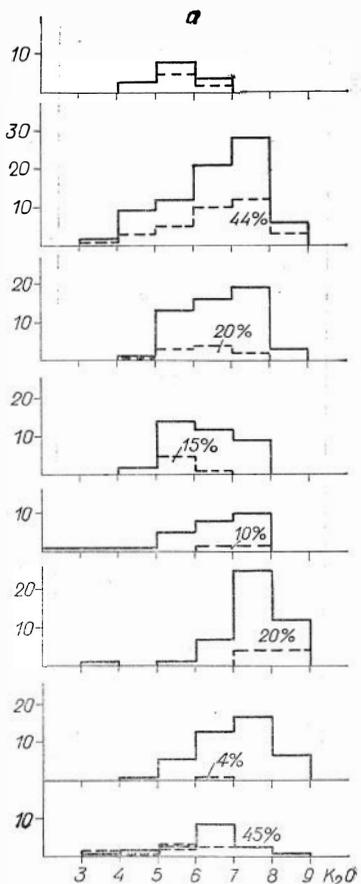
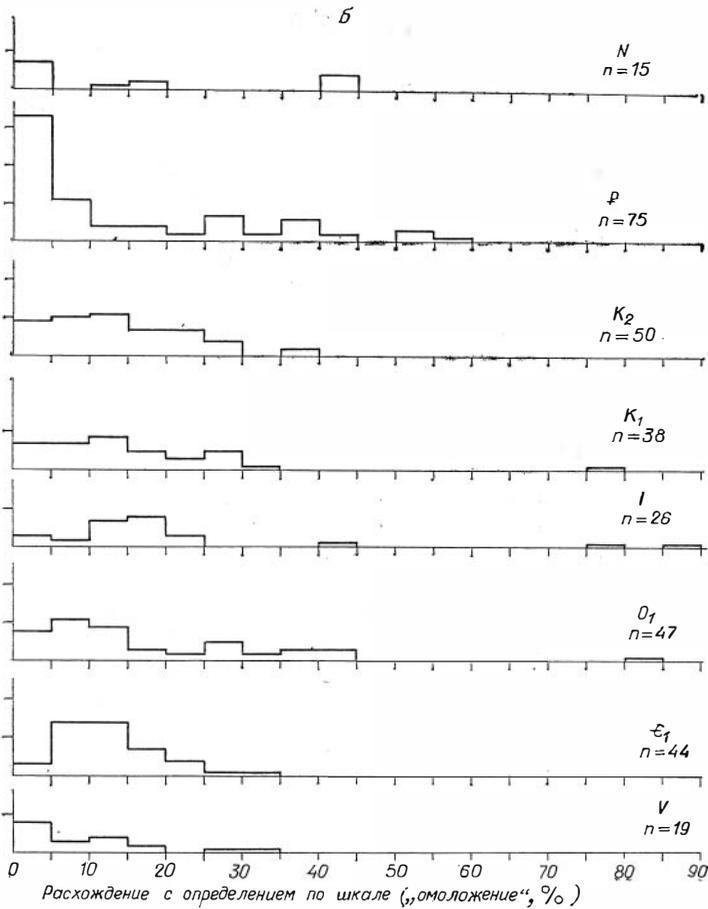


Рис. 3.19. Гистограммы распределений (%) изю пунктиром показана гистограмма



деления геохронологических проб по содержанию калия (а)³; ма проб, показавших достоверные цифры; гистограмма расхождения возраста с геохронологической шкалой (б).

В таком случае завершающие этапы мегациклов можно рассматривать как стратиграфические интервалы наиболее устойчивого режима (в том числе солевого состава) морских бассейнов, в связи с чем МГГ подвергаются изменениям в значительно меньшей степени, чем в начальные этапы мегациклов.

«Удревнение» цифр абсолютного возраста МГГ из отложений на завершающих этапах мегациклов свидетельствует о возможном присутствии терригенных (а также аллотигенных) разновидностей этих минералов, что для палеогеновых отложений устанавливается и по общегеологическим данным. Однако распространение таких разновидностей МГГ не исключается и на всех других уровнях мегациклов, только, очевидно, вследствие сильного изменения по геохронологическим данным они не распознаются.

При рассмотрении МГГ в осадочных отложениях (см. § 6 настоящей главы) мы обращали внимание на их изменение. Еще раз обратимся к отложениям нижнего ордовика северо-запада Восточно-Европейской платформы. Ряд известных нам определений абсолютного возраста (данные Н. И. Полевой, Г. И. Казакова, М. М. Рубинштейна и наши) показывает постоянное расхождение дат с эталонной шкалой, если пробы взяты на территориях восточной половины Эстонской ССР и западной части Ленинградской области (Кингисепп, Тосно, Поповка и другие обнажения), цифры варьируют в пределах 440—300 млн. лет. По нашим данным, именно на этой территории фиксируются интенсивные изменения глауконита,

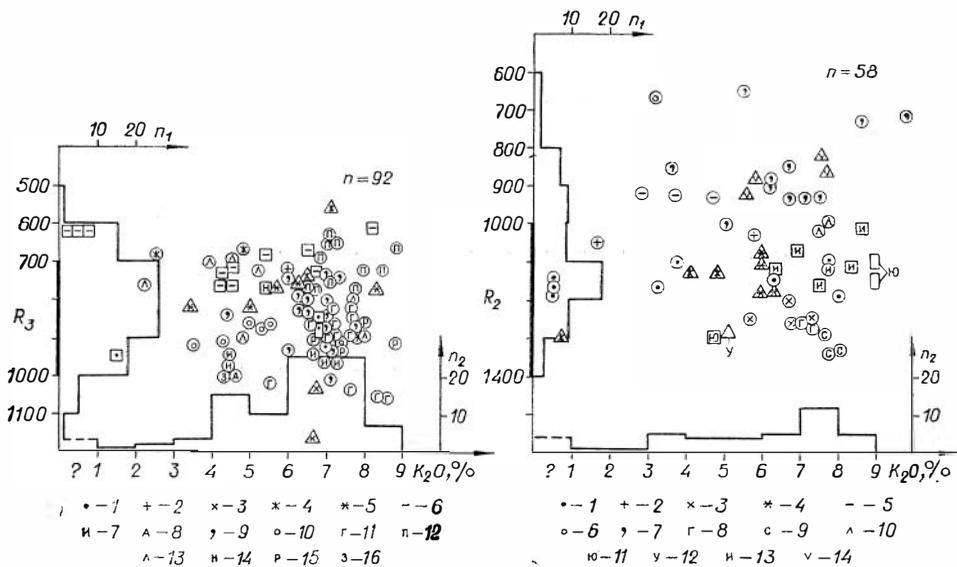
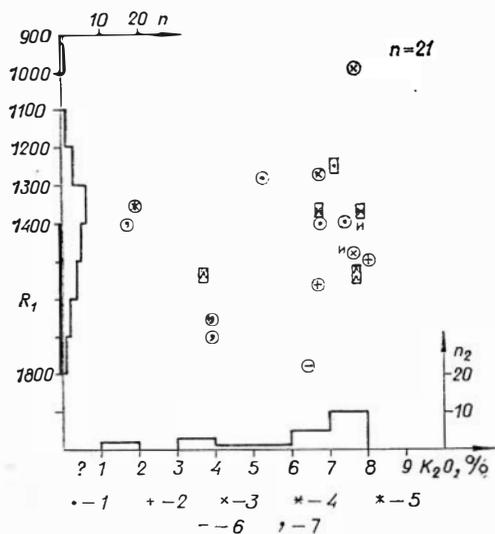


Рис. 3.20. Гистограммы распределения рифейских геохронологических проб по содержанию K_2O и по полученным цифрам (в млн. лет — для верхнего рифея (R_3): свиты: 1 — лахандинская, 2 — кандыкская, 3 — хайпахская, 4 — немри: 7 — Кеймур (Индия), 8 — Сотюба (Африка), 9 — сербодская, 10 — инзерская, 11 — кильская, 14 — нивзянская, 15 — рассольненская, для среднего рифея (R_2): свиты: 1 — эннинская, 2 — омнинская, 3 — арымасская, 4 — дебенигская, 7 — стрельногорская, 8 — авзянская, 9 — серафимовская, 10 — хайпахская, 11 — юсмас (Индия), 14 — дерев для нижнего рифея (R_1): свиты: 1 — омахтинская, 2 — гонамская, 3 — солоолийская (сыгинах мукунская, 7 — каменноборская, л — котуйканская, и — кудда Условные обозначения состава формаций

прекрасно различаемые не только по химическому составу, но и визуально (Николаева, Бородаевская и др., 1971). Глаукониты фосфоритового рудника Маарду в большинстве случаев почти не несут других внешних признаков изменения кроме редких трещин на поверхности глобуль, однако и эти глаукониты нередко показывают искаженный абсолютный возраст (440—450 млн. лет). По химическому анализу в них устанавливаются восстановление железа и оглеение; последнее проявляется значительно слабее, чем в первой зоне. Наконец, в районе водопада Кейла (Эстонская ССР) и карьера Бабино (Ленинградская область) получены (в пределах точности) достоверные цифры — 495 и 510 млн. лет. Эти минералы как по внешним особенностям, так и по химическому составу можно считать неизменными.

МГГ из нижнеордовикских отложений центральных частей Сибирской платформы, где они тяготеют к терригенно-доломитово-известняковой формации, как правило, показывают «омоложенный» возраст: 260—400 млн. лет. Визуально (Николаева и др., 1969; Николаева, Бородаевская и др., 1971), а также по химическому составу в минералах устанавливаются многочисленные признаки изменения. Хотя данные определенных возрастов, которыми мы располагаем, весьма немногочисленны, любопытно, что ни одно из них не является достоверным. Приближающиеся к достоверным цифры отмечаются для глауконитов терригенно-известняковых формаций периферийных районов Сибирской платформы, степень изменения МГГ в которых меньше, чем в центральных районах платформы.

Искаженные цифры абсолютного возраста показывают нижнекембрийские глаукониты синих глин (данные Н. И. Полевой, Г. А. Казакова, М. А. Гаррис, Л. В. Фирсова и наши). Глаукониты в синих глинах повсеместно изменены, для них характерно восстановление и окисление железа, оглеение, кроме того, нередко они замещаются кальцитом. На



жанию калия (K_2O , % — по горизонтали) по вертикали).

чанская, 5 — чивидинская, 6 — миньярская, сединская, 12 — начелмская; свиты: 13 — пугачев-16 — зильмердакская.
динская и погорюйская, 5 — буровой, 6 — вгартаская, 12 — удерейская, 13 — серия семрининская, 4 — кюютингдинская, 5 — чайская, 6 — пахская серия (Индия).
см. на рис. 3.18.

путь отбраковки реперных проб для изотопного датирования аутигенных МГГ. Однако аутигенность необходимо устанавливать в каждом конкретном случае и четко отличать аутигенные минералы от минералов аллотигенного и терригенного происхождения.

Сибирской платформе нижнекембрийские (устькотуйканская, медвежинская и пестроцветная свиты) МГГ также показывают обычно «омоложенный» абсолютный возраст; минералы эти изменены: они претерпели восстановление и окисление железа, ожелезнение и замещение магнием.

«Омоложение» глауконитов мела и палеогена центральных и юго-восточных районов Восточно-Европейской платформы и Кавказа отмечается также достаточно широко (Полевая, 1961; Полевая, Казаков, 1961; Казаков, 1962, 1964; Рубинштейн, 1967; Бунин, 1968; и др.). Химические анализы, приведенные рядом этих авторов, позволяют совершенно однозначно распознать среди глауконитов измененные и неизмененные разновидности, первые из которых всегда показывают «омоложенный» возраст.

Таким образом, изучение химических изменений — это реальный, весьма действенный и, по-видимому, особенно на текущем этапе исследований, единственный

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статистические исследования с использованием ЭВМ все больше входят в практику геологических, в том числе минералогических обобщений и перспективность этого направления несомненна, поскольку ЭВМ позволяет выяснять закономерности геологических процессов и явлений разного масштаба на практически неограниченном количестве параметров. Приемы статистического анализа позволяют объективно оценить достоверность результатов; по одним и тем же правилам расчеты могут быть повторены на выборках любого объема.

Корреляционным анализом установлены главные соотношения катионов, на базе которых построена классификация МГГ; для них выделено 5 видов по преобладающему катиону конечного члена изоморфных рядов. Предшествующие классификации рассматриваемых минералов, построенные с учетом наиболее распространенных составов индивидов, а также средних составов генетических групп не смогли выявить целый ряд принципиальных особенностей, отразив лишь преобладающие октаэдрические катионы, и то не все.

С помощью графика теоретического соотношения зарядов слоев (тетраэдрического, октаэдрического) и межслоевого промежутка, полученного на основе общей схемы изоморфных соотношений катионов, удалось установить, что рассматриваемые минералы отличаются от высокотемпературных слюд не дефицитом межслоевых катионов (калия), как предполагалось ранее, а дефицитом октаэдрических катионов, который компенсируется избыточным гидроксидом. В отличие от высокотемпературных слюд часть гидроксильных анионов характеризуется нестабильными «блуждающими» связями, что, наряду с относительно повышенным содержанием кремния и гидроксильных анионов, позволяет назвать рассматриваемые минералы низкотемпературными высококремнистыми **гидрогенными** (водородными) **слюдами**. Термин «гидрослюда», применявшийся ранее к глаукониту и аналогичным минералам, исключается как несостоятельный, поскольку в качестве гидрослюд давно рассматриваются гидратированные разновидности главным образом высокотемпературных слюд, представляющие собой в большинстве случаев смешанослойные минералы со слоями слюды и разбухающей фазы (вермикулита или смектита). По аналогии с гидрослюдами высокотемпературных слюд в качестве глауконитовых гидрослюд можно рассматривать, как было предложено А. Г. Коссовской и В. А. Дрицем (1974), лишь смешанослойные минералы типа глауконит — смектит, чрезвычайно широко распространенные в природе.

Установленные статистическим анализом кристаллохимические особенности рассматриваемых минералов и выделение их в особую группу высококремнистых водородных слюд можно рассматривать лишь как вводную часть к этой проблеме: теоретический состав и классификация, полученные на основе корреляционного анализа, позволяют очертить первоочередные задачи и объекты для дальнейшего исследования этих

минералов: структуры, физических свойств, природы нестехиометричности химического состава и нестрогой их «диоктаэдричности», характера водородных связей кислорода. При выборе проб минералов для изучения особое значение имеет чистота материала, которая достигается электромагнитной сепарацией, флотацией, делением по плотностным свойствам по методике М. Я. Каца и др. Однако следует признать, что выделение мономинеральных фракций тонкодисперсных минералов остается трудной и до конца нерешаемой в настоящее время задачей. Поиск в этом направлении продолжается.

Вместе с тем теоретический состав МГГ, установленный с помощью статистических расчетов, сам по себе дает возможность решить целый ряд задач, которые не удавалось решить на основании данных о среднем составе. Так, по теоретическому составу различаются МГГ осадочных, с одной стороны, и гидротермальных и изверженных пород, с другой, по общей тенденции в соотношении катионов: $\text{Si KR}^{3+} \rightarrow \text{R}^{2+}$ для первых и $\text{Si KR}^{2+} \rightarrow \text{R}^{3+}$ — для вторых. Изоморфные замещения катионов $3\text{R}^{2+} \rightarrow 2\text{R}^{3+}$ в октаэдрической координации ведут к нестрогой «диоктаэдричности» рассматриваемых минералов, подтверждаемой также результатами исследования физическими методами.

На основе теоретического состава МГГ сделана попытка поставить и частично решить задачу, которая ранее не могла быть даже поставлена: различить минералы с первичным, неизменным и измененным содержаниями различных катионов (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al, Mg, K) и анионов (OH^- , F^-). На выборках, которые положены в основу отбраковки аномальных содержаний и соотношений катионов, определить измененные и неизмененные разновидности с исчерпывающей полнотой, конечно, невозможно, поэтому в ряде случаев они могут рассматриваться в порядке постановки задачи (особенно задачи с гидратацией и дегидратацией, гидроксидизацией и дегидроксидизацией). Однако наиболее интенсивные изменения МГГ распознаются таким способом вполне надежно. Слабые изменения химического состава можно установить по тому же принципу на выборках минералов определенного типа формаций, определенного возраста. Окончательная отбраковка неизмененных минералов может быть проведена с учетом генетических разновидностей микроконкреций. Наиболее достоверными неизмененными минералами обычно слагаются аутигенные микроконкреции, которые, однако, не часто встречаются среди осадочных отложений.

При изучении генетических разновидностей микроконкреций основное внимание следует уделять морфологии. Изучение зерен в сканирующем электронном микроскопе показывает, что они представляют собой микроконкреции с концентрическим либо радиальным расположением кристаллитов. Внешние признаки микроконкреций (округлая или угловатая форма, характер поверхности и наличие трещин), размер зерен и его соотношение с размером частиц терригенных минералов, концентрация зерен в породах разного состава — все это признаки, по которым вполне уверенно распознаются генетические разновидности микроконкреций: аутигенные, аллотигенные и терригенные. Однако некоторые традиционные трактовки внешних признаков микроконкреций в генетическом аспекте заслуживают пересмотра. Рассматривавшаяся многими исследователями трещиноватость в качестве признака аутигенных микроконкреций не подтверждается: в подавляющем большинстве случаев трещиноватость свойственна зернам аллотигенных и терригенных скоплений, при образовании которых микроконкреции изменялись, замещались другими минералами и подвергались частичному растворению. Максимальной трещиноватостью отличаются терригенные зерна, среди которых наряду с целыми микроконкрециями содержатся угловатые обломки разной величины. Аутигенные микроконкреции МГГ обычно не несут на своей поверхности

трещин. Однако среди изученных нами отложений преобладают аллотигенные концентрации зерен этих минералов.

Развиваются представления о минеральных парагенезах осадочных отложений, основы для понимания которых заложены в работах Н. М. Страхова, Л. В. Пустовалова, Л. Б. Рухина, А. В. Копелиовича, Г. И. Бушинского, В. П. Петрова, А. Г. Коссовской, И. И. Гинзбурга и многих других исследователей. Выявляется зависимость состава МГГ от состава и возраста вмещающих формаций. Задача парагенетического анализа глауконитоносных отложений не решена полностью, она лишь поставлена в нашей работе. Установлены зависимости состава МГГ от состава и возраста вмещающих формаций, общие закономерности вариаций химизма на площади развития разновозрастных отложений, а также в геологической истории. Основные трудности анализа глауконитоносных отложений заключаются в том, что в них редко сохраняются первичные ассоциации минералов, не подвергшихся перемыву и изменению. В отложениях всех возрастов широко распространены аллотигенные концентрации МГГ; особенно многочисленны они в донных осадках океана.

Наши данные об эволюции химического состава МГГ подтверждают выводы А. П. Виноградова, Н. М. Страхова, А. Б. Ронова об эволюции солевого состава Мирового океана. МГГ слагаются химическими элементами, наиболее распространенными или главными в земной коре, поэтому эволюция химического состава МГГ отражает историю главных химических элементов в морском осадконакоплении. От рифейских отложений к современным в МГГ увеличивается концентрация Fe^{3+} , Ca, Na, B и уменьшается — Al, Mg, Li, F. Максимальные содержания кремния характерны для палеогеновых и верхнемеловых МГГ, отвечающих эпохам максимального кремнезема в эпиконтинентальных морских бассейнах и Мировом океане; максимальные концентрации трехвалентного железа отмечены в глауконитах донных осадков океана, а также в меловых глауконитах эпиконтинентальных морских бассейнов; отмеченные возрастные интервалы соответствуют времени интенсивного образования осадочных железных руд (железомарганцевых конкреций в океане и оолитовых железных руд в эпиконтинентальных морских бассейнах). Максимальные концентрации магния, лития и фтора отмечены в некоторых формациях нижнего кембрия и верхнего докембрия, т. е. уровней, отвечающих эпохе грандиозного соленакопления на Земле (Жарков, 1974). Алюминиевый состав МГГ в вендских и верхнерифейских формациях совпадает с эпохой образования осадочных руд алюминия (Михайлов, 1975). Эти примеры показывают, что состав иловых вод, которые формировали МГГ в осадочных отложениях, находился в динамическом равновесии с составом морской и океанической воды и отражает их эволюцию в геологической истории. В связи с этим МГГ могут быть использованы как индикаторы эволюции солевого состава Мирового океана и как индикаторы осадочных полезных ископаемых.

Развиваются представления об аутигенно-диагенетическом образовании МГГ в осадочных отложениях в редукционной зоне, определенным образом локализованной на площади бассейнов и в толще осадка. Показано, что прямопропорциональные соотношения Fe^{2+}/Mg в осадочных МГГ, особенно четко устанавливаемые в формациях карбонатного типа, отражают, с одной стороны, интенсивность восстановления железа, а с другой — нарастание обмена веществ между иловой водой и наддонной, при котором концентрируется Mg. При постоянном отношении этих катионов абсолютные содержания их варьируют в широких пределах (0,3 — 1,0 ф. е. Mg) от пещерного мела к гипсоносным доломитам; эти цифры можно использовать для определения солёности (степени концентрации) морской воды. Дополнительные сведения о солёности дают концентрации Li, B, F.

С позиций аутигенно-диагенетического образования МГГ в осадочных отложениях не только объясняются, но и прогнозируются изменения морфологии микроконкреций и их химического состава при перемыве. С этих генетических позиций легко распознаются вторичные изменения МГГ на разных стадиях преобразования осадочных отложений — гипергенеза, выветривания, катагенеза и метагенеза, что важно учитывать при отборе реперных проб для изотопного датирования.

До сих пор основное внимание исследователей было сосредоточено на изучении повышенных концентраций этих минералов в породах, нередко являющихся аллотигенными. Для выявления всего разнообразия минералов по площади и уточнения их генезиса необходимо проводить исследование всех типов глауконитоносных пород в толще. Особое значение это имеет для установления первичных аутигенных образований глауконита и их материнских отложений. В связи с этой проблемой необходимо расширить исследования как на площади, так и на отдельных стратиграфических интервалах, в том числе среднего и верхнего палеозоя, среднего и нижнего рифея. Изучение последних чрезвычайно важно и необходимо для понимания причин и условий появления первых минералов группы глауконита в истории осадконакопления, для уточнения места этих минералов в общей схеме эволюции аутигенного морского минералообразования, а также эволюции солености морской воды.

Слабо изученными остаются МГГ в вулканогенно-осадочных, а также гидротермальных и изверженных породах. В настоящей работе отмечены лишь общие отличия минералов этих групп от осадочных и установлены широкие вариации их химического состава. Исследование формационных типов и особенностей вторичного изменения этих минералов позволит уточнить условия их образования и возможности датирования по ним гидротермальных и магматических процессов.

Всем, кто изучает тонкодисперсные минералы осадочных пород, хорошо известны трудности, перед которыми стоит исследователь при выявлении генезиса этих минералов и истории их преобразования. Выявление кристаллохимических особенностей тонкодисперсных минералов, их теоретического состава, формационных и парагенетических типов — не простой, но, пожалуй, единственный путь объективного решения этой сложной геологической проблемы. Неоценимую помощь в такой работе могут оказать ЭВМ.

Если предлагаемая работа окажется полезной при решении очерченных проблем, автор может считать, что время не было потрачено напрасно.

Авплов И. К., Гершанович Д. Е. Литология шельфовых отложений Юго-Западной Африки и Патагонии.— «Бюл. МОИП. Отд. геол.», 1967, т. XLII, вып. 4, с. 142—143.

Акаемов С. Т., Пастухова М. В., Теняков В. А., Ясаманов Н. А. Время и условия формирования бокситов латеритных покровов экваториальной зоны Земли.— В кн.: Проблемы генезиса бокситов. М., «Наука», 1975, с. 55—77.

Акулишина Е. П. Глинистые минералы в литогенезе и их эволюция в истории земной коры. Автореф. докт. дис. Новосибирск, 1973, 59 с.

Алексиев Б. Глаукониты от албските отложения при село Мало Пешене, Врачанско.— «Изв. на геологич. ин-т», кн. VI, Болгарская АН, София, 1958, с. 175—191.

Алихова Т. Н. Руководящая фауна брахиопод ордовикских отложений северо-западной части Русской платформы. М., Госгеолиздат, 1953, 163 с.

Алихова Т. Н. К вопросу о расчленении ордовикской системы.— «Сов. геол.», 1957, № 55.

Алихова Т. Н. Стратиграфия ордовикских отложений Русской платформы. М., Госгеолтехиздат, 1960₁, 75 с.

Алихова Т. Н. Корреляция ордовикских отложений европейской части СССР и Западной Европы.— В кн.: Стратиграфия и корреляция ордовика и силура. Л., Изд-во АН СССР, 1960₂, с. 45—52. (Междунар. геол. конгресс, XXI сессия. Докл. сов. геологов. Проблема 7.)

Ампрханов Х. И., Анохина Л. К., Сардаров С. Е. О зависимости эффекта Мессбауэра от возраста минералов.— В кн.: Геологическая интерпретация несходящихся значений возраста. (Тезисы докл. XVI сессии). М., «Наука», 1969.

Ампрханов Х. И., Анохина Л. К., Сардаров С. С., Филиппов Н. И. Мессбауэровские спектры, гамма-резонансная спектроскопия.— В кн.: Тезисы докладов XVII сессии комиссии по определению абсолютного возраста, 1971.

Ампрханов Х. И., Брандт С. Б., Бартицкий Е. Н.— К вопросу о сохранности радиогенного аргона в глауконитах.— «Докл. АН СССР», 1958, т. 118, № 2, с. 328—330.

Ампрханов Х. И., Брандт С. Б., Бартицкий Е. Н. Радиогенный аргон в минералах и горных породах.— «Изв. Даг. фил. АН СССР», Махачкала, 1960.

Ампрханов Х. И., Магатаев К. С. Об итогах установления абсолютного геологического возраста осадочных преобразований нефтеносной провинции Дагестана.— В кн.: Труды 6-й сессии комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 48—53.

Ампрханов Х. И., Магатаев К. С., Брандт С. Б. Определение абсолютного возраста осадочных минералов радиоактивными методами.— «Докл. АН СССР», 1957, т. 117, № 4, с. 675—677.

Анатольева А. И. Домезозойские красноцветные формации. Новосибирск, «Наука», 1972, 348 с.

Андреева О. Н. Стратиграфия ордовикских отложений р. Лены и р. Илима.— «Материалы ВСЕГЕИ. Новая серия», 1955, вып. 7.

Анохина Л. К. Физические методы исследования влияния температуры и давления на сохранность радиогенного аргона в глауконитах. Автореф. канд. дис. Махачкала, 1969.

Антипов-Каратаев И. Н., Седецкнй И. Д. О составе коллоидно-дисперсных минералов и обменной способности глауконита Саратова.— «Докл. АН СССР. Новая серия», 1943, т. 33, № 3.

Архангельский А. Д. Избранные труды. Т. II. М., Изд-во АН СССР, 1954, 672 с.

Атанасов Г. Глауконит от юрата в Болгария.— В кн.: Годешник на софийския ун-т, биол.-геол.-геогр. факультет. Геол. Т. 55, кн. 2. София, изд-во Софийского ун-та, 1962, с. 141—157.

Бае Беккинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительного потенциала природных сред.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ, 1963, с. 11—84.

Бабаев А. Г. Глаукоцит в меловых отложениях Средней Азии. — «Изв. АН УзССР» 1953, № 3, с. 36—42.

Бабаев А. Г. О некоторых красноцветных горизонтах мела Кызыл-Кумов. — «Докл. АН УзССР», 1954, № 7, с. 29—32.

Бабаев А. Г. О геохимическом диапазоне образования пирита и глаукоцита в осадочных породах. — «Докл. АН Арм ССР», 1957, т. 25, № 3, с. 145—147.

Бабаев А. Г. Глаукоцит меловых отложений Западного Узбекистана и условия его образования. — В кн.: Исследования и использование глин. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1958, с. 658—665.

Баженова Т. К., Дробот Д. И., Золотов А. Н., Казаринов В. В., Кашенко С. А., Конторович А. Э., Маркова Л. Т., Рогозина Е. А. Масштабы нефтеобразования в палеозойских и мезозойских отложениях Сибирской платформы. В кн.: Материалы по геохимии нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск, 1970, с. 83—127. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 95).

Баженова Т. К., Дробот Д. И., Евтушенко В. М., Кащенко С. А., Конторович А. Э., Макаров К. К., Нерулев С. Г. Катагенные изменения рассеянного органического вещества и нефтеобразование в кембрийских осадочных толщах. — В кн.: Геохимия нефтегазоносных толщ кембрия Сибирской платформы. Новосибирск, 1972, с. 19—41. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 139).

Баранова Н. М. О глаукоците в отложениях сармата южного склона Украинского кристаллического щита. — В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 6. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1961, с. 27—33.

Батурин Г. Н. Современное и верхнечетвертичное фосфоритообразование на шельфах океанов. Автореф. докт. дис. М., 1975. 48 с.

Безруков П. Л. Распространение на дне океана выходов древних отложений и твердых пород. — В кн.: Тихий океан. Кн. 1. Осадкообразование в Тихом океане. М., «Наука», 1970, с. 144—156.

Безруков П. Л., Липецын А. П., Петелин В. П., Скорнякова Н. С. Карта донных осадков Мирового океана. — В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Безруков П. Л., Романкевич Е. А. К стратиграфии и литологии донных отложений северо-западной части Тихого океана. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 130, № 2, с. 419—420.

Белоус Н. Х. Особенности истории и условий формирования Западно-Сибирского железорудного бассейна. — В кн.: Западно-Сибирский железорудный бассейн. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 237—262.

Боголепов К. А. Стратиграфия и основы формационного расчленения континентальных мезозойских и третичных отложений восточной части Западно-Сибирской низменности и Енисейского кряжа. Автореф. канд. дис. М., 1960. 26 с.

Божко Н. Л., Казаков Г. А., Трофимов Д. М., Кнорре К. Г., Гатинский Ю. А. Новые определения абсолютного возраста глаукоцитов Западной Африки. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 198, № 6, с. 1401—1402.

Божий Г. Б. Определение понятия минерального вида. — «Зап. Всесоюз. минералог. о-ва», 1974, ч. 103, вып. 6, с. 735—739.

Болдырев А. К. Химическая конституция и кристаллическая структура слюд. — В кн.: Слюды СССР. М., ОНТИ, 1937.

Бордовский О. К. Органическое вещество морских и океанских осадков в стадии раннего диагенеза. М., «Наука», 1974. 104 с.

Бородаевская З. В. Парагенезы минералов в связи с аутигенными и терригенными глаукоцитами в ордовикских отложениях бассейна р. Подкаменная Тунгуска. — В кн.: Кристаллохимия и парагенезы минералов осадочных пород. Новосибирск, 1975, с. 95—121.

Бродская Н. Г. Фосфатонакопление в третичных отложениях Сахалина. — В кн.: Сообщения Сахалинского комплексного научно-исслед. ин-та АН СССР. Вып. 7. Южно-Сахалинск, Сахалинское кн. изд-во, 1959, с. 83—85.

Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., «Мир», 1967. 390 с.

Будыко М. И. Изменения климата. Л., Гидрометеонздат, 1974, 250 с.

Булах А. Г. Руководство и таблицы для пересчета формул минералов. М., «Недра», 1967. 144 с.

Бунин Г. Г. Исследование структурных и кристаллохимических особенностей глаукоцитов Дагестана в связи с определением их абсолютного возраста. — В кн.: Материалы по геологии и нефтегазоносности Дагестана. Махачкала, Даг. уч.-пед. изд-во, 1968₁, с. 172—179. (Тр. ИГ, вып. 7).

Бунин Г. Г. О форме выделения глаукоцита. — В кн.: Материалы по геологии и нефтегазоносности Дагестана. Махачкала, Даг. уч.-пед. изд-во, 1968₂, с. 163—165. (Тр. ИГ, вып. 7).

Бунин Г. Г. К вопросу эволюции химического состава глаукоцитов Дагестана. — В кн.: Материалы по геологии и нефтегазоносности Дагестана. Махачкала, Даг. уч.-пед. изд-во, 1968₃, с. 166—171. (Тр. ИГ, вып. 7).

Бунин Г. Г. К вопросу потерь радиогенного аргона глаукоцитами и их влияние на определение абсолютного возраста. — В кн.: Материалы по геологии и нефтегазо-

посности Дагестана. Махачкала. Даг. уч.-пед. изд-во, 1968₄, с. 157—162. (Тр. ИГ, вып. 7).

Бучинська Н., Кондрачук В. Ю. О находке селадонита в коре выветривания коростенских гранитов.— «Докл. АН УССР», 1965, № 9, с. 1214—1218.

Бушинский Г. И. Петрография и некоторые вопросы генезиса Егорьевских фосфоритов Московской области — «Бюл. МОИП. Отд. геол.», 1937, вып. 15, с. 438—472.

Бушинский Г. И. Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины. М., Изд-во АН СССР, 1954. (Тр. ИГН АН СССР, вып. 156).

Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., ИЛ, 1962. 584 с.

Ван дер Варден. Математическая статистика. М., Физматиздат, 1960.

Викүлова М. В., Звягин Б. Б., Иогансен И. В., Михеев В. И. Минералогическое исследование глауконита из девонских отложений Воронежской области. В кн.: Материалы по геологии европейской части СССР. М., Гостгеоиздат, 1952, с. 54—61.

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967, 213 с.

Виноградов А. П., Ронов А. Б. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений.— «Геохимия», 1956₁, № 6, с. 3—24.

Виноградов А. П., Ронов А. Б. Эволюция химического состава глин Русской платформы.— «Геохимия», 1956₂, № 2, с. 3—18.

Винчелл А., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1953, 450 с.

Вистеллус А. Б. Проблемы изучения связи в минералогии и петрографии.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1956, ч. 85, вып. 1, с. 58—74.

Вистеллус А. Б. Проблемы математической геологии. Ч. 2. Модели процессов и парагенетический анализ.— «Геол. и геофиз.», 1963, № 7, с. 3—13.

Гаррис М. А. Материалы к геохронологической шкале СССР, выраженной в абсолютном летоисчислении.— В кн.: Труды IX сессии Комиссии по опред. абсолютн. возраста геол. формаций. М., изд-во АН СССР, 1961, с. 76—82.

Гаррис М. А., Дядин Н. Н., Денисенко А. Е., Лозовая Л. С., Попов Ю. Н., Соловьева Н. Н. Новые данные к геохронологической шкале Урала.— В кн.: Труды XI сессии комиссии по опред. абсолютн. возраста геол. формаций. М., изд-во АН СССР 1963, с. 361—374.

Гаррис М. А., Казаков Г. А., Келлер Б. М., Полевая Н. И., Семихатов М. А. Геохронологическая шкала верхнего протерозоя (рифей и венд).— В кн.: Абсолютный возраст геологических формаций. М., «Наука», 1964, с. 431—456. (Международ. геол. конгресс, XXII сессия. Докл. сов. геологов. Проблема 3).

Гаррис М. А., Лозовая Л. С., Меньшикова Р. Т., Постников Р. В. О критериях пригодности минералов для калий-аргонового датирования.— В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М., «Наука», 1975, с. 46—51.

Геология и калиеносность кембрийских отложений юго-западной части Сибирской платформы. Новосибирск, «Наука», 1974. 414 с.

Геология и нефтегазосность Енисей-Хатангского прогиба. Л., 1971. 158 с.
Гиммельфарб Б. М. Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация. М., «Недра», 1965. 307 с.

Гинзбург И. И., Рукавишников И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во АН СССР, 1951, 715 с.

Гинзбург И. И. Несколько замечаний о верхней зоне коры выветривания.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 5. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 374—379.

Глауконит в современных, нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», 1971. 199 с. (Тр. ИГиГ СО АН СССР, вып. 144).

Глвнка К. Д. Глауконит, его происхождение и характер выветривания. СПб., 1896.

Головенко В. К. Высокоглиноземистые конкреции в метаморфических толщах докембрия.— «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 1, с. 122—128.

Гольберт А. В. Верхнеюрско-валажжикская терригенно-глауконитовая формация Западно-Сибирской низменности и ее рудоносность. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1966. 21 с.

Горбунова Л. И. Результаты сравнительного изучения глауконитов разных фаций.— «Докл. АН СССР. Новая серия», 1950₁, т. 70, № 5, с. 867—870.

Горбунова Л. И. Глаукониты юрских и нижнемеловых отложений центральной части Русской платформы.— «Труды Ин-та геол. наук. Геол. серия» 1950₂, № 40, вып. 114, с. 65—103.

Горбунова Л. И. Глауконит нижнемеловых отложений Дагестана.— «Докл. АН СССР», 1960, т. 130, № 4, с. 846—849.

Горбунова Л. И. Глауконит из нижнемеловых отложений Северо-Восточного Кавказа.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 6. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1961, с. 315—332.

Горбунова Л. И. Глауконит фосфоритоносных отложений мезозоя центральных районов Русской платформы.— В кн.: Генетические типы месторождений осадочных полезных ископаемых. М., «Недра», 1973, с. 61—75.

Граммберг И. С., Спири Н. С. Палеогидрохимия севера Средней Сибири в позднем палеозое и мезозое. М., «Недра», 1965. 120 с.

Гриваков А. В. Глауконит из альбских отложений Крыма.— В кн.: Вопры

минералогии осадочных образований. Кн. 7. Львов. Изд-во Львов. ун-та, 1966, с. 196—198.

Григорьев Д. П. Развитие представлений об объектах минералогии и понятие о минералах по А. К. Болдыреву.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1956, ч. 85, № 4.

Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1961.

Григорьев П. Новые залежи минеральных удобрений.— В кн.: Русское физико-химическое общество. Т. XIV, 1882, с. 310—323.

Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. М., «Мир», 1967. 570 с.

Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Горшков А. И., Самогонин Н. Д., Фролова К. Е. Методы электронной микроскопии минералов. М., «Наука», 1969. 311 с.

Груза В. В. О надежности петрологических выводов в связи с ошибками определения железа химическими методами.— «Докл. АН СССР», 1967, т. 175, № 5, с. 1131—1134.

Грунер Дж. Соотношение структур глауконита и слюды (перевод № 87 с англ. В. Ф. Годлевского). Л., 1937.

Гурова Т. И. О глауконитовых формациях третичных и верхнемеловых отложений юго-восточной части Западно-Сибирской низменности.— В кн.: Материалы по геологии, гидрогеологии, геофизике и полезным ископаемым Западной Сибири. Л., Гостехиздат, 1959, с. 64—71. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 1).

Гурова Т. И. Глауконитоносные формации эоценовых отложений западной части Западно-Сибирской низменности.— В кн.: Материалы по геологии, гидрогеологии, геофизике и полезным ископаемым Западной Сибири. Л., Гостехиздат, 1960, с. 117—119. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 10).

Гусев Г. М., Ковалева Л. Т., Жукова Е. Н. Поведение минералов группы слюд при сверхтонком измельчении в планетарных мельницах.— В кн.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск, 1966, с. 60—85.

Деплес Э. К. Диагенез (и катагенез) песчаников.— В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., «Мир», 1971, с. 92—122.

Дзоцендзе Г. С. Влияние вулканизма на образование осадков. М., «Недра», 1965. 155 с.

Добрецов Н. Л., Кочкин Ю. Н., Кривенко А. П., Кутолин В. А. Породообразующие пироксены. М., «Наука», 1971. 454 с.

Добрецов Н. Л., Соболев В. С., Хлестов В. В. Фации регионального метаморфизма умеренных давлений. М., «Недра», 1972. 286 с.

Додатко А. Д. Дофанерозойские коры Украинского щита и некоторые вопросы эволюции процессов выветривания.— В кн.: Коры выветривания докембрия и связанные с ними полезные ископаемые. М., 1975, с. 41—44.

Дриц В. А. Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд.— В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М., «Наука», 1971, с. 96—110.

Дьяконов Ю. С. Рентгенографическое определение смешанослойных минералов (гидробiotитов), промежуточных между биотитом и вермикулитом.— В кн.: Рентгенография минерального сырья. Сб. 4. М., «Недра», 1964, с. 135—143.

Дядченко М. Г., Хатунцева А. Я. Случай образования глауконита в континентальных условиях.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1956, ч. 85, вып. 1, с. 49—57.

Егоров М. М. Природа поверхности силикатов.— В кн.: Современные представления о связанной воде в породах. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 5—16.

Емельянов Е. М., Сенин Ю. М. Особенности вещественного состава донных осадков шельфа Юго-Западной Африки.— «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 2, с. 10—25.

Ероцев-Шап В. А. О зональности распределения глинистых минералов в осадках Атлантического океана. М., Изд-во АН СССР, 1962. (Тр. Ин-та океанологии АН СССР, вып. 56).

Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. М., Изд-во АН СССР, 1959. 371 с. (Тр. ИГЕМ, вып. 14).

Жарков М. А. Палеозойские соленосные формации мира. М., «Недра», 1974. 392 с.

Жарков М. А., Скрипин А. И. Верхнекембрийские отложения юга Сибирской платформы. Новосибирск, «Наука», 1971. 100 с.

Жаркова Т. М. Типы пород кембрийской соленосной формации Сибирской платформы. Новосибирск, «Наука», 1976. 305 с.

Желонкин А. Д. Текстура глауконитов и их пептизируемость.— «Материалы ЦНИГРИ», 1938, с. 38—43.

Занин Ю. Н. Ордовикские и силурийские отложения Иркутского амфитеатра. Новосибирск, «Наука», 1971. 218 с.

Занин Ю. Н. Вещественный состав фосфатосных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. Новосибирск, «Наука», 1975. 210 с.

Занюков В. Н., Егоров М. Г., Корнилова Р. М., Мельников О. А., Шустов Л. Н. О глауконите в верхнемеловых и кайнозойских отложениях Сахалина.— В кн.: Вопросы геологии и газонефтеносности южной части Сахалина. Южно-Сахалинск, Дальневосточное кн. изд-во, 1968, с. 73—82. (Тр. СахКНИИ, вып. 48).

Запорожцева А. С. О совместном присутствии в породах глауконита и шамозита.— «Докл. АН СССР», 1954, т. 126, № 3, с. 634—836.

Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука», 1964. 282 с.

Зхус И. Д. Глинистые минералы и их палеогеографическое значение. М., «Наука», 1966. 279 с.

Иванова В. П. Термический анализ минералов и горных пород. Л., «Наука», 1974. 399 с.

Ивановская А. В., Давыдов Ю. В. Диагенез.— В кн.: Рифейские отложения Сибирской платформы и прилегающих складчатых сооружений. Новосибирск, «Наука», 1973, с. 45—50.

Каждан В. Е. Глауконит из меловых отложений Южной Прибалтики.— В кн.: Тр. Ин-та геологии, вып. 3, Вильнюс, «Минтис», 1966, с. 325—334.

Казаков А. В. Термика и растворимость минералов фосфоритных фаций.— В кн.: Труды 2-го совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1937.

Казаков А. В. Литология и процессы выветривания фосфоритной колонки Егорьевской группы месторождений.— В кн.: Фосфориты Московской области. М.—Л., ОНТИ, НКТМ, 1938.

Казаков А. В. Глауконит.— В кн.: Минералогические и физико-химические исследования осадочных пород и полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 93—142. (Тр. ИГиН АН СССР, вып. 152. Серия геол., № 64).

Казаков Г. А. Исследование пригодности глауконита для определения абсолютного возраста осадочных пород. Автореф. канд. дис. М., 1962. 19 с.

Казаков Г. А. Исследование пригодности глауконитов для определения абсолютного возраста осадочных пород.— В кн.: Химия земной коры. Вып. 2, М., «Наука», 1964, с. 539—555.

Казаков Г. А., Боровик-Романова Т. Ф., Ермишкина А. И. Закономерности изменения содержания бора и фтора в морском аутигенном осадочном процессе (на примере глауконитов).— «Геохимия», 1975, № 9, с. 1355—1374.

Казаков А. В., Исаков Е. А. Глауконит Егорьевского месторождения фосфоритов.— «Зап. Всесоз. мин. об-ва», 1940, II серия, ч. 69, вып. 1, с. 28—40.

Казаков Г. А., Кнорре К. Г. Геохронология верхнего докембрия Учуро-Майского района Сибирской платформы.— В кн.: Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М., «Наука», 1973, с. 192—205.

Казаков Г. А., Кнорре К. Г., Прокофьева Л. Н. Абсолютный возраст докембрийских осадочных пород Оленекского поднятия Восточной Сибири.— «Геохимия», 1965, № 11, с. 1313—1317.

Казаков Г. А., Кнорре К. Г., Стрижов В. П. Абсолютный возраст докембрийских осадочных толщ западного обрамления Сибирской платформы (Енисейский кряж, Туруханское и Чадобецкое поднятия).— В кн.: Тр. XIII сессии Комиссии по определению возраста геол. формаций. М., «Наука», 1966.

Казаков Г. А., Полевая Н. И., Мурзина Г. А. Глауконит как индикатор геологического времени.— «Геохимия», 1960₂, № 1.

Казаков Г. А., Теплинский Г. И. О внедрении аргона в кристаллическую решетку глауконита.— «Геохимия», 1966, № 2, с. 146—151.

Казанский Ю. П. Меловые и палеогеновые осадочные формации Среднего Приобья. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963. 354 с.

Казанский Ю. П. Выветривание и его роль в осадконакоплении. М., «Наука», 1969. 126 с.

Казаринов В. П. Мезозойские отложения Западной Сибири. М., Гостоптехиздат, 1958. 324 с.

Каменева М. Ю. Методы препарирования зерен глауконита для изучения морфологии его кристаллитов.— В кн.: Кристаллохимия и парагенезы минералов осадочных пород. Новосибирск, 1975, с. 145—160.

Канеккий Н. В. Глауконитовые породы юрских отложений Восточно-Украинского газонефтеносного бассейна.— «Труды Укр. ин-та природных газов», 1966, вып. 2, с. 171—174.

Каплан М. Е., Николаева И. В. Минеральный состав и генезис силикатных микроконкреций мезозойских отложений севера Сибирской платформы.— В кн.: Кристаллохимия и парагенезисы минералов осадочных пород. Новосибирск, 1975, с. 34—72.

Кац М. Я., Симанович И. М. Кварц кристаллических горных пород. М., «Наука», 1974. 178 с.

Кац М. Я., Шутов В. Д., Дриц В. А., Шанин Л. В., Аракелянц М. М. Факторы, определяющие «аномальные» значения абсолютного возраста глауконита.— «Докл. АН СССР», 1974, т. 219, № 1, с. 208—211.

Келлер Б. М. Об одной геохронологической дате типового разреза рифея Урала.— «Изв. АН СССР [Серия геол.]», 1972, № 9, с. 134—135.

Келлер Б. М., Семихатов М. А. Корреляция разрезов верхнего докембрия.— В кн.: Стратиграфия СССР. Верхний докембрий. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 586—603.

Кляровский В. М. Геохронология горных областей юго-западной части обрамления Сибирской платформы. Новосибирск, «Наука», 1972.

Кляровский В. М., Чайка В. М. Новые данные о корреляции и возрасте додевонских свит Игарско-Туруханского района.— «Геол. и геофиз.», 1964, № 8, с. 119—122.

Комлев А. И. Львовский глауконит как сырье для водоумягчения и для производства краски.— «Минералогический сборник Львов. ун-та», 1951, вып. 5, с. 355—358.

Комлев А. И. О природе ионообменных реакций по львовскому глаукониту.— «Докл. АН УССР», 1960, № 2, с. 198—201.

Копелювич А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., «Наука», 1965. 311 с. (Тр. ГИН АН СССР, вып. 121).

Коржинский Д. С. Петрология Турьинских скарповых месторождений меди. М., Изд-во АН СССР, 1948. 147 с. (Тр. ИГН АН СССР, вып. 68).

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенеза минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.

Корнева Т. А., Николаева И. В. Термические исследования глауконита и зернистых аутигенных глауконитоподобных силикатов.— В кн.: Глауконит в современных, нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», 1971, с. 132—144.

Корчагин В. В. Глауконит как минеральный индикатор фаций в верхнеюрских отложениях Ульяновского Поволжья и правобережья р. Оки. В кн.: Минералогическое исследование территории Среднего Поволжья и Прикамья. Казань, 1969, с. 5—10.

Коссовская А. Г., Дриц В. А. Вопросы кристаллохимической и генетической классификации слюдистых минералов осадочных пород.— В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М., «Наука», 1971, с. 71—95.

Костылева Е. Е. Глауконит.— В кн.: Нерудные ископаемые. Т. I. Л., 1926, с. 257—266.

Краепльникова Н. А. Фосфориты Катангского бассейна. М., Госхимиздат, 1959, с. 79—106. (Тр. ГИГХС, вып. 5).

Кристаллохимия и парагенезы минералов осадочных пород. Новосибирск, 1975, 161 с.

Кропачева К., Власов В. В., Давидич С. И. О некоторых минералогических разновидностях глауконита.— «Литология и полезные ископаемые», 1968, № 5, с. 21—29.

Кротов Б. П. Глауконитово-хлоритовая порода и ее генезис.— В кн.: Вопросы петрографии и минералогии. Кн. I. М., 1953, с. 215—225.

Кукковский Е. Г. К проблеме гидроксония в минералогии.— «Минералогический сборник Львов. ун-та», 1971, вып. 3, № 25, с. 283—286.

Кукковский Е. Г., Вайсс А., Лагали Г. Определение заряда слоя в монтмориллоните.— «Минералогический сборник Львов. ун-та», 1971, вып. 1, № 25, с. 11—17.

Лазаренко Е. К. Вопросы номенклатуры и классификации глауконита.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 3—4. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1956₁, с. 345—379.

Лазаренко Е. К. О селадоните из базальтов Волыни.— «Минералогический сборник Львов. ун-та», 1956₂, № 10, с. 352—356.

Лазаренко Е. К. Глауконит и глауконитовые образования.— В кн.: Тезисы докладов на межвузовском научном совещании по геологии и полезным ископаемым Центрально-Черноземной области. Воронеж, 1956₃.

Лазаренко Е. К. О глауконите из сепомаг-альбской толщи КМА.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 5. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1958, с. 231—237.

Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., «Высшая школа», 1971. 427 с.

Лазаренко Е. К., Кудрин Л. Н. Распространение глауконита в западных областях Украины.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 3-4. Львов. Изд-во Львов. ун-та, 1956, с. 380—392.

Ларсен Г., Чилинггар Дж. В. Введение.— В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., «Мир», 1971, с. 9—26.

Лебедев В. И. О некоторых факторах, определяющих миграцию щелочных и щелочноземельных элементов в зоне гипергенеза.— «Геохимия», 1957, № 6, с. 508—517.

Лебедев Ю. Н. Новые данные о возрасте стрельногогорской свиты докембрия Туруханского поднятия.— «Геол. и геофиз.», 1969, № 11, с. 125—128.

Леонтьев О. К. Об изменениях уровня Мирового океана в мезозое.— «Океанология», 1970, т. X, вып. 2, с. 276—286.

Лисицын А. П. Осадкообразование в океанах. М., «Наука», 1974. 438 с.

Лисицын А. П., Беляев Ю. И., Богданов Ю. А., Богоявленский А. Н. Закономерности распределения и формы кремния, взвешенного в водах Мирового океана.— В кн.: Геохимия кремнезема. М., «Наука», 1966, с. 37—89.

Лисицына Н. А., Градусов Б. П., Чижикова Н. П. Глауконит как диагенетическое образование редуцированной зоны океанических осадков.— «Литология и полезные ископаемые», 1974, № 6, с. 3—20.

Лисицына Н. А., Дворецкая О. А. Литологический профиль через северо-западную котловину Тихого океана.— «Литология и полезные ископаемые», 1972, № 4, с. 3—25.

Литвиненко А. У. О некоторых вопросах генезиса киммерийских железорудных образований.— «Докл. АН СССР», 1953, т. 90, № 6.

- Литвиненко А. У.** К познанию глауконитов.— «Литология и полезные ископаемые», 1965, № 2, с. 38—50.
- Логвиненко Н. В.** Абсолютный возраст некоторых глауконитов в современных осадках Тихого океана.— «Докл. АН СССР», 1975, т. 225, № 3, с. 673—675.
- Логвиненко Н. В., Николаева И. В., Романкевич Е. А.** Аутигенные минералы современных осадков Тихого океана у берегов Чили и Перу.— «Литология и полезные ископаемые», 1973, № 4, с. 15—27.
- Логвиненко Н. В., Романкевич Е. А.** Современные осадки Тихого океана у берегов Перу и Чили.— «Литология и полезные ископаемые», 1973, № 1, с. 3—16.
- Лосневская С. А.** К методике электронографического изучения глауконитов.— «Литология и полезные ископаемые», 1964, № 6, с. 140—142.
- Львова И. А.** Месторождения вермикулита СССР. Л., «Недра», 1974. 231 с.
- Македонов А. В.** Современные конкреции в осадках и почвах и закономерности их географического распространения. М., «Наука», 1966. 283 с.
- Максумова Р. А.** Верхневендские коры выветривания Тянь-Шаня и Южного Казахстана, палеотектонические условия их формирования.— В кн.: Коры выветривания докембрия и связанные с ними полезные ископаемые. М., 1975, с. 103—105.
- Малкова К. М.** Селадонит Побужья.— «Минералогический сборник Львов. ун-та», 1956, № 10, с. 305—318.
- Мальшева В. С.** Глауконит и глауконитовые породы европейской части СССР. Л., 1930.
- Мальшева Т. В., Казаков Г. А., Сатарова Д. М.** Степень пригодности глауконитов для определения абсолютного возраста К/Аг методом по данным месбауэровской спектроскопии.— В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М., «Наука», 1975, с. 72—84.
- Марков Е. П.** Ордовик и ранний силур юго-запада Тунгусской синеклизы. Л., «Недра», 1970. 144 с.
- Матерова Е. А.** Обмен катионов на глауконите.— «Учен. зап. ЛГУ. Серия хим. наук», 1945, ч. 79, вып. 7, с. 15—55.
- Мареш И., Мареш И.** Некоторые сведения относительно кристаллохимических и рентгенографических исследований глауконита из района, находящегося между долиной Дофтанье и долиной Бузэу (Румыния).— «Геохимия», 1961, № 11, с. 1009—1014.
- Махнин В. А.** К минералогии глауконитов олигоценых отложений Украинского кристаллического массива.— «Минералогический сборник Львов. ун-та», 1951, № 5, с. 219—226.
- Мельников В. С., Мельник Ю. В.** Проблема оксония в минералогии.— «Минералогический сборник Львов. ун-та», 1969, вып. 3, № 23, с. 235—250.
- Микей А. Я.** Заметки к минералогии глауконита.— «Минералогический сборник Львов. ун-та», 1956, № 10, с. 356—359.
- Милло Ж.** Геология глин (выветривание, седиментология, геохимия). Л., «Недра», 1968, 360 с.
- Мировольский А. М., Герасимова Е. Г.** О глауконите среди отложений карбонатной формации девона в Татарии.— «Изв. Казанского фил. АН СССР. Серия геол. наук», 1955, № 5, с. 41—47.
- Михайлов Б. М.** Эволюция обстановок бокситонакопления в геологической истории Земли.— В кн.: Проблемы генезиса бокситов. М., «Наука», 1975, с. 41—54.
- Михеев В. И.** Влияние изоморфного замещения в слюдах на характер дебаграмм.— «Минералогический сборник Львов. ун-та», 1954, № 8, с. 261—280.
- Михеев В. И.** Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957. 867 с.
- Михеев В. И., Стулов Н. Н.** О продуктах высокотемпературного нагревания слоистых силикатов.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1955, ч. 84, вып. 1, с. 8—29.
- Могаровский В. В.** Глауконитизация глинистых пород как вид окolorудных изменений на одном из цеlestиновых месторождений Южно-Таджикистанской депрессии.— «Докл. АН СССР», 1963, т. 151, № 5, с. 1178—1181.
- Молчанов В. И., Архипенко Д. К.** Разложение воды продуктами тонкого измельчения минеральных веществ.— В кн.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск, 1966, с. 86—104.
- Муравьев В. И., Сахаров В. А.** Экспериментальное моделирование эпигенетической гидрослюдизации монтмориллонита.— В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М., «Наука», 1971, с. 62—70.
- Мурзаев П. М., Хубка А. Н.** Глауконит и монтмориллонит песчаных отложений нижнего сармата северо-восточной части МССР.— «Изв. АН МССР», 1963, № 8, с. 75—84.
- Мурин Г. А.** Катионный обмен и сохранность радиогенного аргона в глауконитах.— «Информационный сборник», 1962, № 54, с. 3—9.
- Мурин Г. А., Спрингсон В. Д.** О сохранности радиогенного аргона в глауконитах.— «Геохимия», 1961, № 5, с. 459—462.
- Мягкова Е. И., Никифорова О. И., Высоцкий А. А., Ивановский А. Б.** Стратиграфия ордовикских и силурийских отложений долины реки Мойеро. М., Изд-во АН СССР, 1963. 68 с.

Мяннпль Р. М. История развития Балтийского бассейна в ордовике. Таллин, «Валгус», 1966. 246 с.

Насидзе Г. И. К минералогии глаукоцитов Грузии (морфология и химический состав) — «Сообщения АН ГССР», 1966, т. 44, № 2, с. 349—356.

Насидзе Г. И. Рентгеноструктурное и термографическое исследование некоторых глаукоцитов Грузии.— «Изв. геол. об-ва Грузии», 1967, т. 5, вып. 1.

Никифорова О. И. Новые данные по стратиграфии и палеогеографии ордовика и силура Сибирской платформы.— «Материалы ВСЕГЕИ. Новая серия, общая серия», 1955, вып. 7, с. 50—106.

Никифорова О. И., Андреева О. Н. Стратиграфия ордовика и силура Сибирской платформы и ее палеонтологическое обоснование.— В кн.: Биостратиграфия палеозоя Сибирской платформы. Вып. 1. Л., Гостоптехиздат, 1961. 412 с. (Тр. ВСЕГЕИ, новая серия, т. 56).

Николаева И. В. Бакcharское месторождение оолитовых железных руд. Новосибирск, «Наука», 1967. 130 с.

Николаева И. В. Некоторые задачи изучения современного глауконита.— В кн.: Проблемы изучения четвертичного периода. (Тезисы докл.). Хабаровск, 1968, с. 180—182.

Николаева И. В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава.— В кн.: Проблемы общей и региональной геологии. Новосибирск, «Наука», 1971, с. 320—336.

Николаева И. В. Проблема гидrogenных слюд на основе статистического анализа минералов группы глауконита.— В кн.: Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по глинам и глинистым минералам. Л., 1975.

Николаева И. В., Бородаевская З. В., Голубова Г. А. Кристаллохимические особенности минералов группы глауконита в решении вопросов палеогеографии, геохронологии и эволюции осадконакопления.— В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М., «Наука», 1975, с. 69—73.

Николаева И. В., Бородаевская З. В., Сухаренко А. В., Голубова Г. А., Зеркалова М. И. Минералы группы глауконита в ордовикских отложениях юга Сибирской и северо-запада Русской платформ.— В кн.: Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука» 1971, с. 52—80.

Николаева И. В., Бородаевская З. В., Сухаренко А. В. Генетические особенности, эволюция химического состава и изотопный возраст глауконита на границе венда с кембрием.— В кн.: Кристаллохимия и парагенезы минералов осадочных пород. Новосибирск, 1975, с. 73—94.

Николаева И. В., Ковалева Л. Т., Сухаренко А. В. Эволюция химического состава и классификации минералов группы глауконита.— В кн.: Глауконит в современных, нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», 1971, с. 81—111.

Николаева И. В., Плоснин Г. С., Смирнов В. Н. Изотопный возраст глаукоцитов современных донных осадков Мирового океана.— В кн.: Кристаллохимия и парагенезы минералов осадочных пород. Новосибирск, 1975, с. 28—33.

Николаева И. В., Сенни Ю. М. Фациальная изменчивость аутигенных силикатов в осадках шельфа Западной Африки.— «Океанология», 1972, т. 12, № 3, с. 449—456.

Николаева И. В., Сенни Ю. М. Аутигенные силикаты в осадках шельфа северо-запада Африки.— В кн.: Кристаллохимия и парагенезы минералов осадочных пород. Новосибирск, 1975, с. 13—27.

Николаева И. В., Сенни Ю. М., Голубова Г. А. Фациальная изменчивость аутигенных силикатов в связи с особенностями осадкообразования на шельфе Западной Африки.— В кн.: Глауконит в современных, нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», 1971, с. 7—51.

Николаева И. В., Сухаренко А. В. Фтор и хлор в минералах группы глаукоцитов.— «Докл. АН СССР», 1973, т. 209, № 4, с. 947—948.

Николаева И. В., Клярковский В. М., Григорьева Т. Н., Бородаевская З. В. Влияние эпигенетических процессов на структурно-химические свойства и абсолютный возраст глауконита.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 185, № 2, с. 419—422.

Никольский Б. П., Битенаж Ю. А., Матерова Е. А. Физико-химические исследования обмена ионов в глауконите.— «Учен. зап. ЛГУ. Серия хим. наук», 1949, вып. 8, № 108.

Носов Г. И., Богокина Ф. Е. Глауконит палеогеновых отложений Сталинградского Поволжья.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1959, № 10, с. 69—77.

Нырков А. А. Гидрослюды, их роль в земной коре, условия образования, химическая конституция и классификация. Автореф. докт. дис. Харьков, 1974. 51 с.

Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.

Овчинников Л. Н. Контактво-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала. Свердловск, Изд-во Урал. фил. АН СССР, 1960. 495 с. (Тр. ГГИ Урал. фил. АН СССР, вып. 39).

Овчинников Л. Н. Уральские матерпалы к абсолютной геохронологической шкале.— В кн.: Труды IX сессии Комиссии по определ. абсолютн. возраста геол. формаций. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961, с. 83—91.

Овчинников Л. Н., Панова М. В., Шангарев Ф. Л. Абсолютный возраст некоторых геологических образований Венгрии.— В кн.: Труды IX сессии Ком. по определ. абсолютн. возраста геол. формаций. М.—Л., 1961, с. 92—100.

Одинцов М. М. К истории развития нижнепалеозойского бассейна Иркутского амфитеатра.— В кн.: Вопросы геологии Азии. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 383—399.

Опорный разрез верхнеюрских отложений бассейна р. Хеты (Хатангская впадина). Л., «Наука», 1969. 180 с. Авт.: Сакс В. Н., Ронкина З. З., Басов В. А., Месежников М. С., Шульгина Н. И., Юдовный Е. Г.

Османова Г. Н. Характеристика глауконита из некоторых пород мезокайнозойских отложений Азербайджана.— В кн.: Труды Азерб. научно-исслед. ин-та по добыче нефти, вып. 16, Баку, 1966, с. 341—346.

Палеогеография СССР. Т. I. М., «Недра», 1974. 275 с.

Пахуцкий Ч., Лазаренко Е. К., Феношина У. И. О глауконите из меловых отложений Ружанки.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 6. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1961, с. 333—348.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М., «Недра», 1968. 331 с.

Петелин В. П. О нахождении аутигенного глауконита в современных морских осадках.— В кн.: Труды Ин-та океанологии, т. 8. М., Изд-во АН СССР, 1964, с. 220—227.

Пилпенко П. П. Глауконит с Лысой горы у Саратова.— «Учен. зап. Саратов. ун-та», 1927, вып. 2, № 5.

Пилпенко П. П. К вопросу о структуре и химическом составе глауконита.— «Бюл. МОИП. Отд. геол.», 1935, т. XII, с. 155—169.

Пилпенко П. П., Лизунов Н. В. Спектроскопическое исследование состава глауконитов.— В кн.: Труды Моск. геол.-разв. ин-та, М.—Л., Госгеолтехиздат, 1940, с. 104—112.

Писарчик Я. К. Литология и фации кембрийских отложений Иркутского амфитеатра в связи с нефтегазоносностью и соленосностью. М., Гостоптехиздат, 1963. 347 с.

Плохинский Н. А. Биометрия. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1961. 364 с.

Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966. 547 с.

Полевая Н. И. Материалы для составления последокембрийской шкалы абсолютной геохронологии.— В кн.: Труды IX сессии Комиссии по определ. абсолютн. возраста геол. формаций. М.—Л., 1961, с. 173—215.

Полевая Н. И., Казаков Г. А. Возрастное расчленение и корреляция древних немых отложений по отношению Ar^{40}/K^{40} в глауконитах.— В кн.: Вопросы геохронологии и геологии. Л., Изд-во АН СССР, 1961, с. 103—122. (Тр. лаборатор. докембрия АН СССР, вып. 12).

Полевая Н. И., Казаков Г. А., Мурнина Г. А. Глаукониты как индикаторы геологического времени.— «Геохимия», 1960, № 1, с. 3—10.

Полевая Н. И., Мурина Г. А., Казаков Г. А. Определение абсолютного возраста осадочных пород по глауконитам.— «Сов. геол.», 1960₁, № 7, с. 103—116.

Полевая Н. И., Мурина Г. А., Казаков Г. А. Абсолютный возраст нижнепалеозойских и позднемезозойских глауконитов европейской части СССР.— «Докл. АН СССР», 1960₂, т. 133, № 6, с. 1425—1427.

Полевая Н. И., Мурина Г. А., Спринцзон В. Д. Новые данные для уточнения последокембрийской шкалы абсолютной геохронологии.— В кн.: Труды X сессии Комиссии по определ. абсолютн. возраста геол. формаций. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1962, с. 134—145.

Полевая Н. И., Мурина Г. А., Спринцзон В. Д., Казаков Г. А. Определение абсолютного возраста осадочных и вулканогенных форм.— В кн.: Определение абсолютного возраста дочетвертичных геологических формаций. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 32—56. (Тр. Междунар. геол. конгресса, XXI сессия. Докл. сов. геологов. Проблема 3).

Полевая Н. И., Пантелеев А. И. О возможности использования свинцово-изотопного метода для определения возраста глауконитов.— «Информационный сборник», № 54, Л., 1962, с. 31—35.

Попов И. В., Зубкович Г. Г. К вопросу о крипструктуре глин.— В кн.: Современное представление о связанной воде в породах. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 21—34.

Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. М., ОНТИ, 1940, ч. I. 476 с.; ч. II. 420 с.

Рабинович С. Д., Ренгартен Н. В. Материалы по геологии и минералогии глауконитовых месторождений Ново-Лялинского района.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1944, ч. 73, вып. 1, с. 78—88.

Рабиханукаева Е. С. Литология отложений ордовика и силура западной части Сибирской платформы. Новосибирск, «Наука», 1971. 172 с.

Радонова Т. Г., Караджова Б. Селадониты среднеюрской области и их генезис.— «Труды ин-та геологии Болгарской академии наук. Серия геохим. минерал. и петрография», 1966, с. 193—206.

Ратеев М. А. О соотношении аллотигенного и аутигенного глинообразования в различных типах литогенеза.— «Литология и полезные ископаемые», 1964, № 2, с. 39—62.

Ренгартен Н. В. Минералого-петрографические исследования меловых и палеогеновых отложений восточного склона Урала. М., Изд-во АН СССР, 1950. (Тр. ГИН АН СССР. Геол. серия, вып. 117, № 41).

Риз А. Химия кристаллов с дефектами. М., ИЛ, 1956. 135 с.

Рифейские отложения Сибирской платформы и прилегающих складчатых сооружений. Новосибирск, «Наука», 1973. 208 с.

Романкевич Е. А. Биогеохимический состав осадков Тихого океана.— «Литология и полезные ископаемые», 1974, № 1, с. 27—39.

Ронкина З. В. Вещественный состав и условия формирования юрских и меловых отложений севера Центральной Сибири. Л., «Наука», 1965. 164 с. (Тр. НИИГА, т. 146).

Ронов А. Б. Общая тенденция в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы.— «Геохимия», 1964, № 8, с. 715—743.

Рубинштейн М. М. Об абсолютном возрасте некоторых магматических образований Грузии.— «Сообщения АН ГССР», 1955, т. 16, № 6.

Рубинштейн М. М. Новые данные об абсолютном возрасте магматических образований Грузии.— В кн.: Труды V сессии Комиссии по определ. абсолютн. возраста геол. формаций. М., 1958, с. 27—43.

Рубинштейн М. М. Аргоновый метод в применении к некоторым вопросам региональной геологии. Тбилиси, «Мецниереба», 1967. 239 с.

Рубинштейн М. М., Григорьев И. Г., Гельман Л. Я., Лашхи Б. А. и др. Материалы к составлению абсолютной геохронологической шкалы.— В кн.: Труды IX сессии Комиссии по определ. абсолютн. возраста геол. формаций. М.—Л., 1961, с. 165—172.

Рубинштейн М. М., Чичваидзе Б. Г., Хуцаидзе А. Л., Гельман Л. Я. К использованию глауконита для определения абсолютного возраста осадочных пород аргонивым методом.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1959, № 12, с. 77—83.

- Рухин Л. Б. Основы литологии. М.—Л., Гостоптехиздат, 1953. 671 с.
- Саке В. Н., Ронкина З. З., Шульгина Н. И. Стратиграфия юрской и меловой систем Севера СССР. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963. 227 с.
- Саидова Х. М. О современных осадках района Тихоокеанского побережья Южной Америки.— «Тр. Ин-та океанологии», 1974, № 89.
- Сайтон М. А., Хуртудян Э. Х. О глиноземистом глауконите из альбских отложений Иджеванского хребта.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1965, № 3.
- Сардаров С. С. Сохранность радиогенного аргона в глауконитах.— «Геохимия», 1963, № 10, с. 905—911.
- Сардаров С. С., Анохина Л. К. Влияние глубины на сохранность радиогенного аргона в глауконитах.— В кн.: Сборник научн. сообщ. по естеств. и техн. наукам Дагестанского ун-та. Махачкала, Даг. уч.-пед. изд-во, 1958, вып. 2, с. 31—38.
- Сардаров С. С., Магатаев К. С., Шахпазов И. М., Шарапудинов М. Р., Штанчаева З. М. Определение абсолютного возраста глауконитов Дагестана.— В кн.: Материалы по геологии и нефтегазоносности Дагестана. Махачкала, 1968, с. 188—192. (Тр. ИГ, вып. 7).
- Селимханов Н. М., Сафаров Г. И. О глауконите района горы Ильхидаг (АзССР).— «Учен. зап. Азерб. гос. ун-та. Серия геол.-геогр. наук», 1963, № 3, с. 45—49.
- Семененко Н. П., Бурксер Е. С., Ивантишин М. Н. Возрастанье группы минерализации пород Украины в абсолютном летоисчислении.— В кн.: Определение абсолютного возраста дочетвертичных геологических формаций. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 112—131.
- Семененко Н. П., Ладьженский Н. Р. Абсолютный возраст геологических формаций Карпат.— В кн.: Труды XI сессии Комиссии по определ. абсолютн. возраста геол. формаций. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 104—118.
- Семихатов М. А. Рифей и нижний кембрий Енисейского края.— М., «Наука», 1962. 242 с. (Тр. ГИН АН СССР, вып. 68).
- Сенин Ю. М. Особенности осадкообразования на шельфе Юго-Западной Африки.— «Литология и полезные ископаемые», 1968, № 4, с. 108—111.
- Сенин Ю. М. Типы донных осадков и их распределение на шельфе Северо-Западной Африки.— В кн.: Труды Атлант. НИРО, 1970, т. 22.
- Сердюченко Д. П. Свительскит и его положение в серии четырехкремнистых слюд.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1965, ч. 94, вып. 5, с. 566—577.
- Синицын В. М. Введение в палеоклиматологию. Л., «Недра», 1967. 232 с.
- Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1949. 331 с.
- Соболев Н. В. Парагенетические типы гранатов. М., «Наука», 1964. 218 с.
- Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Соколов Б. С. Древнейшие отложения раннего кембрия и сабеллитиды.— В кн.: Всесоюз. симпозиум палеонтологии докембрия и раннего кембрия. (Тезисы докл.). Новосибирск, «Наука», 1965.
- Соколова Е. П. Некоторые структурные и кристаллохимические особенности минералов группы глауконита.— В кн.: Материалы Всесоюз. научн.-исслед. геол. ин-та, 1961, вып. 45, с. 185—205.
- Стратиграфия ордовика Сибирской платформы. Новосибирск, «Наука», 1975. 254 с.
- Страхов Н. М. Железородные фации и их аналоги в истории Земли. М., Изд-во АН СССР, 1947. 267 с.
- Страхов Н. М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1953, № 5, с. 12—49.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. I—II. М., Изд-во АН СССР, 1960. Т. I. 212 с. Т. II. 576 с.
- Страхов Н. М. О некоторых закономерностях денудации и переноса осадочного материала на площадях гумидного климата.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат, 1963. 535 с.

Страхов Н. М. Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана.— «Литология и полезные ископаемые», 1972, № 4, с. 65—92.

Страхов Н. М., Залманзон Э. С. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1955, № 1, с. 34—51.

Тейс Р. В., Найдин Д. П. Палеотермометрия и пзотошный состав кислорода органических карбонатов. М., «Недра», 1973. 255 с.

Треггер В. Е. Оптическое определение породообразующих минералов. М., «Недра», 1968. 132 с.

Тугаринов А. И., Шанин Л. Л., Казаков Г. А., Аракелянц М. М. О возрасте пород виндйской системы (Индия) по глауконитам.— «Геохимия», 1965, № 6, с. 652—661.

Унвер Ч. Е. Эффект и геологическое значение «фиксации» калия набухающими глинистыми минералами, образовавшимися из мусковита, биотита, хлорита и вулканогенного материала.— В кн.: Вопросы минералогии глин. М., ИЛ, 1962, с. 369—402.

Урбах В. Ю. Бпометрические методы. М., «Наука», 1963.

Ушакова Е. Н. Биотиты метаморфических пород. М., «Наука», 1971. 346 с.

Ушатинский И. Н., Бабицын П. К., Бачурин А. К. О селадоните и глауконите Западной Сибири.— «Докл. АН СССР», 1972, т. 205, № 1, с. 194—197.

Феношина У. И. Новые данные о сколите.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 6. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1961₁, с. 283—295.

Феношина У. И. Глауконит из нижнетортонских отложений курорта Любень Великий.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 6. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1961₂, с. 266—282.

Феношина У. И. Минералогия глауконита юго-западной окраины Русской платформы и Прикарпатья. Автореф. канд. дис. Львов, 1963.

Феношина У. И. К литологии и минералогии палеогеновых глауконитсодержащих отложений краевой северо-западной части Украинского щита.— В кн.: Вопросы литологии и петрографии. Кн. 1. Львов, 1969, с. 33—45.

Феношина У. И., Василевская А. Е. О форме нахождения бора в глауконитах.— «Минералогический сборник Львовского ун-та», 1972, вып. 1, № 26, с. 64—72.

Феношина У. И., Геренчук Н. К., Цвик С. М. О разложении глауконита органическими кислотами.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 7. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1966, с. 66—73.

Фербридж Р. У. Фазы диагенеза (диагенез в узком смысле, катагенез и гипергенез) и аутигенное минералообразование.— В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., «Мир», 1971, с. 27—91.

Фирсов Л. В., Николаева И. В., Лебедев Ю. Н., Солнцева С. М. Состав, происхождение и абсолютный возраст слюдистых минералов синих глин нижнего кембрия Прибалтики.— В кн.: Глауконит в современных, нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», 1971, с. 165—192.

Фирсов Л. В., Сухорукова С. С. О «четвертичном» глауконите мелового возраста в низовье Енисея.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 183, № 4, с. 914—917.

Фишер Р. А. Статистические методы для исследователей. Госстатиздат, 1958.

Формозова Л. Н. Железные руды Северного Приаралья. М., Изд-во АН СССР, 1959. 447 с.

Формозова Л. Н. Глауконитовые пески урочища Кызыл-Сай. М., Изд-во АН СССР, 1949. 84 с.

Фостер М. Зеленая слюда железорудной толщи Курской магнитной аномалии.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», II серия, 1959, ч. 88, вып. 6, с. 729—730.

Хазанович К. К. О некоторых спорных вопросах в стратиграфии кембрия Ленинградской области и Северной Прибалтики.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1968, № 4, с. 120—124.

Харлей П. М. Глауконит как возможное средство измерения возраста осадочных пород.— В кн.: Вопросы геохронологии. М., ИЛ, 1963.

Ходаков Г. С. Влияние тонкого измельчения на физико-химические свойства твердых тел.— «Успехи химии», 1963, т. XXXII, вып. 7, с. 860—888.

Холмс А. Пересмотренная геохронологическая шкала.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ, 1963, с. 390—430.

Холодов В. Н., Горский С. П., Казанский М. Г. Редкие земли в глауконитах.— «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 5, с. 80—89.

Цитович И. К., Торпуджиян М. К. Сравнительное исследование понообменных свойств серпентинита, глауконита и бентонита.— В кн.: Ионный обмен и хроматография. Воронеж, 1965. 77 с.

Цымбалникова А., Дриц В. А., Дмитрик Н. Л. Электронно-микроскопическое изучение формы кристаллов глауконита.— «Литология и полезные ископаемые», 1973, № 1, с. 121—127.

Чеджемов Г. Х., Бибииков Б. И. Об абсолютном возрасте глауконитовых янтареносных отложений Пальмишкенского месторождения.— «Геол. сборник Львовского ун-та», 1971, № 13, с. 187—189.

Челищев Н. Ф. Ионнообменные свойства минералов. М., «Наука», 1973. 203 с.

Шайнюк А. П. О некоторых особенностях глауконита бассейна рек Горыни и Вилли.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 5. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1958, с. 238—262.

Шамрай П. А. Палеогеновые глаукониты в районе г. Сталинграда как пример морского аллохтонного рудообразования.— «Докл. АН СССР», 1954, т. 96, № 3, с. 624—624.

Шамрай П. А. Аллохтонные типы прибрежного намыва, залежи глауконитов в районе Сталинграда.— «Учен. зап. Рост. ун-та», 1955, т. 33, вып. 6, с. 29—40.

Шамрай П. А., Кацнельсон Ю. Я., Павлик А. А. Применение глауконитовых пород и их распространение в Ростовской области.— В кн.: Геологическое строение Ростовской и сопредельных областей. Изд-во Ростов. ун-та, 1972, с. 180—186.

Шамрай П. А., Радусhev В. И. Глауконит из меловых отложений р. Белой на Северном Кавказе.— «Докл. АН СССР», 1959, т. 124, № 4, с. 900—902.

Шаркина Э. В., Кузовский Е. Г. Определение заряда слоев монтмориллонита и вермикулита.— «Конституция и свойства минералов», 1973, вып. 7, с. 35—40.

Шашкина В. П. К минералогии коры выветривания базальтов Западной Волыни.— «Минералогический сборник», 1959, № 13, с. 190—211.

Шамшина Э. А., Шпунт Б. Р. Докембрийские коры выветривания северо-восточной части Сибирской платформы.— В кн.: Коры выветривания докембрия и связанные с ними полезные ископаемые. М., 1975, с. 82—84.

Шарапов И. П. Применение математической статистики в геологии. М., «Недра», 1965. 260 с.

Шатский Н. С. О зональном и биполярном размещении формаций в верхнем меле и эоцене.— «Бюл. МОИП. Отд. геол.», 1954, т. 29, вып. 5, с. 3—19.

Шатский Н. С. Фосфоритосные формации и классификация фосфоритовых залежей.— В кн.: Совещание по осадочным породам. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 7—100.

Шведученко О. В. О селадоните из древней коры выветривания южных склонов и юго-западных отрогов Гиссарского хребта.— «Узб. геол. журнал», 1966, № 3, с. 76—82.

Шехоткин В. В. Глауконит из пограничных мел-палеогеновых отложений Горного Крыма.— «Литология и полезные ископаемые», 1971, № 6, с. 110.

Шпшклина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., «Наука», 1972. 228 с.

Шлейников В. А. Изменение уровня Мирового океана в мезокайнозое.— В кн.: Колебания уровня Мирового океана и вопросы морской геоморфологии. М., «Наука», 1975, с. 45—50.

Штрунц Х. Минералогические таблицы. М., Госгортехиздат, 1962. 301 с.

Шуменко С. И., Кац Ю. И. Глауконитовые пески в маастрихтских отложениях северной окраины Донбасса.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 8. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1970, с. 68—72.

Шутов В. Д. Эпигенетическая зональность палеозойских и рифейских отложений Пачелмского прогиба.— «Бюл. МОИП. Отд. геол.», 1960, т. XXXV, вып. 6, с. 48—66.

Шутов В. Д., Кац М. Я., Дриц В. А., Соколова А. Л., Казаков Г. А. Кристаллохимия глауконита как индикатора фациальных условий его образования и постседиментационного изменения.— В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М., «Наука», 1975, с. 74—80.

Щербакова М. Я., Николаева И. В., Истомин В. Я. Формы вхождения Fe^3 в минералах группы глауконита по данным ЭПР и его значение для диагностики неизмененных и измененных разновидностей минералов.— В кн.: Кристаллохимия и парагенезы минералов осадочных пород. Новосибирск, 1975, с. 6—12.

Юровский Л. А. Глауконит палеогеновых отложений Приазовья.— В кн.: Геологическое строение и полезные ископаемые Волго-Донского района. Ростов-на-Дону, 1965, с. 170—180.

Юхневич Г. В., Казаков Г. А., Корякин А. В. Формы водородных соединений кислорода в глауконите и их связь с выделением аргона из кристаллической решетки при нагреве.— В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965, с. 494—501.

Яницкий А. Л. Олигоценовые оолитовые железные руды Северного Тургая и их генезис. М., Изд-во АН СССР, 1960. (Тр. ИГЕМ АН СССР, вып. 37).

Яковлев Б. Г., Польшин Э. В., Карпенко А. А., Матяш Н. В. Об изменении степени диоктаэдричности биотитов VIII при вермикулитизации.— «Конституция и свойства минералов», 1973, сб. 7, с. 54—58.

Adams J. K. Petrology and origin of the lower Tertiary formation of New Jersey.— «J. Sediment. Petrology», 1963, v. 33, p. 587—603.

Allen J. R. Late Quaternary Niger delta and adjacent areas: sedimentary environments and lithofacies.— «Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists», 1965, v. 49, p. 547—600.

Allen P., Dodson M. H., Rex D. C. Potassium — argon dates and the origin of wealden glauconites.— «Nature», 1964, v. 202, No 4932, p. 585—586.

Amarae Gibberto. Potassium — argon age measurements on some Brazilian glauconites.— «Earth and Planetary science letters», 1967, v. 3, no 3, p. 190—192.

Andel T. H. van, Postma H. Recent sediments of the Gulf of Paria. Reports of the Orinoco Shelf expedition, v. 1.— Verhandel. Koninkl. Nederl. Akad. Wet. Afd. natuurkunde. 1 reecs, 1954, Bd. XX, no 5.

Arunachalam S., Bhattacharya N. Occurrence of «glauconite» in some sub — surface cores from Sanaud well no 1, Westen India.— «Current Science», 1965, v. 34, no 6, p. 180—181.

Bancroft G. M., Maddock A. G., Burns R. G. Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy.— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1967, v. 31, no 11, p. 2219—2246.

Barshad I. Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reacting, X — ray analyses, differential thermal curves, and water content.— «Amer. Mineral.», 1948, v. 33, p. 655—678.

Barshad I., Fawsi M. K. Oxidation of Ferrous Iron in vermiculite and biotite alters fixation and replaceability of Potassium.— «Science», 1968, v. 162, p. 1401—1402.

Basseff W. A. Origin of the vermiculite deposit at Libby, Montana.— «Amer. Mineral.», 1959, v. 44, no 3-4, p. 282—300.

Bayramgil O., Hügi Th., Nowacki W. Über ein Seladonitvorkommen in Gebiete von Zonguldak (Turkei).— «Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen», 1952, Bd. 32, h. 1, S. 243—250.

Behne W., Müller W. Zur Morphologie des Glaukonits.— «Die Naturwissenschaften», 1954, S. 575.

Bell D. L., Goodell H. G. A comparative study of glauconite and the associated clay fraction in modern marine sediments.— «Sedimentology», 1967, v. 9, no 3, p. 169—202.

Bentor J. K., Kastner M. Notes on the mineralogy and origin of glauconite.— «J. Sediment. Petrology», 1965, v. 35, no 1.

Biscaye P. E. Mineralogy and sedimentation of the deep — sea sediment fine fraction in the Atlantic ocean and adjacent seas and oceans.— «Geochemistry Technical Report», 1964, no 8.

Bischoff J. L., Clancy J. J., Booth J. S. Magnesium removal in reducing marine sediments by cation exchange.— «*Geochim. Cosmochim. Acta*», 1975, v. 39, no 5, p. 559—568.

Bodelle J., Lay J., Odin G. S. Determination d'âge par la methode geochronologique «potassium — argon» de glauconies du Bassin de Paris.— «*Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Acad. des sciences. Ser. D.*». 1969, t. 268, N 11, p. 1474—1477.

Bondor L. Magyarországi glaukonitos közetek üledektana. Investigation of sedimentary geology of Hungarian glauconitic rocks.— «*Földtany Közlöny*», 1960, 90 kötet, 3 füzet, p. 293—302.

Brindley E. W., Youell R. F. Chemical determination of tetrahedral and octahedral aluminium.— «*Acta Cryst.*», 1951, v. 4, p. 495—496.

Burst J. F. Mineralogic variability in glauconiteline pellets and its application in stratigraphic studies (abstr.).— «*Bull. Geol. Soc. America*», 1956, v. 67, N 12, pt. 2 p. 1678.

Burst J. E., Mineral heterogeneity in «glauconite» pellets.— «*Amer. Mineral.*», 1958₁, v. 43, N 5-6, p. 481—497.

Burst J. F. Glauconite pellets, their mineral nature and applications to stratigraphic interpretations.— «*Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*», 1958₂, v. 42, N 2, p. 310—327.

Caillere Simonne, Lamboy M. Etude mineralogique de la glauconite du plateau continental au Nord — Ouest de l'Espagne.— «*Comp. Rend. Acad. Sci.*», 1970, D270, N 17, p. 2057—2060.

Can Hoang — Ngok. Les sediments des portions peu profondes des mers de Chine orientales et meridionales.— «*Rev. geogr. et geologie dynamique*», 1957, ser. 2, v. 1, fasc. 4, p. 263—267.

Caspary W. A. Contributions to the chemistry of submarine Glauconite.— «*Proc. Roy. Soc.*», Edingburgh, 1910, v. 30.

Cimbalnikova A. Type, extent and mode of 10/14Å interlayering in glauconites.— «*Acta Univ. Carol. Geol.*», 1970₁, N 4, p. 253—266.

Cimbalnikova A. Index of refraction and density of glauconites.— «*Cas. miner. a geol.*», 1970₂, v. 15, N 4, p. 335—345.

Cimbalnikova A. Influence of 10/14Å interlayering on the layer charge of glauconites.— «*Amer. Mineral.*», 1971₁, v. 56, N 7-8, p. 1393—1398.

Cimbalnikova A. Chemical variability and structural heterogeneity of glauconites.— «*Amer. Mineral.*», 1971₂, v. 56, N 7-8, p. 1385—1392.

Cimbalnikova A. Water in glauconites.— «*Acta Univ. Carol. Geol.*», 1971₃, N 3 p. 197—208.

Clarke F. The Data of Geochemistry.— «*U. S. Geol. Surv. Bull.*», Washington, 1924, 330, p. 439.

Clarke R. H. Quaternary sediments off south—east Devon.— «*Quat. Geol. Soc.*», London, 1969, v. 125, p. 277—318.

Cloud P. E. Yr. Physical limits of glauconite formation.— «*Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*», 1955, v. 39, n 4, p. 484—492.

Collet L. W., Lee G. W. Sur la composition chimique de la glauconie.— «*Proc. Royal. Soc.*», Edingburgh, 1906, 142, p. 999—1001.

Cook G. H. Geology of New Jersey, 1868, p. 277—280.

Cormier R. F., Herzog L. F., Pinson W. H., Hurley P. M. Rubidium — strontium age determinations on the mineral glauconite.— «*Bull. Geol. Soc. America*», 1956, v. 67, N 12, pt. 2, p. 1681—1682.

Cormier R. F. Rubidium — strontium ages of the mineral glauconite and their application to the construction of a post precambrian, Time scale.— In: Forth annual progress report of 1956—1957 U. S. Atom. Commission, Washington, 1957.

Cullen D. The age of glauconite from the Chatham Rise, east of New Zealand.— «*New Zel. Journ. Marine and Freshwater Res.*», 1967, v. 1, N 4, p. 399—406.

Dell' Anna L. La glauconite nei calcari cretacei della Penisola Salentina.— «*Periodico di Mineralogia*», Roma, 1964, v. 33, p. 521—545.

Delmon B. L. L'allure cinétique des réactions hétérogènes. Attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon.— «Rev. Inst. Franc. du Pétrole et annales des combustibles liquides», 1961, v. 16, p. 1477—1509.

Delvaux P., Cloos P., Fripiat J. J. Cinétique de la destruction par l'acide chlorhydrique de la glauconite prétraitée thermiquement — «Bull. Groupe Franc. argiles», 1966, v. 17, N 12, p. 25—27.

Douillet Ph., Odin G. S. Etude chimique et minéralogique de grains de glauconite provenant des formations crétacées et tertiaire du Bassin de Paris.— «Bull. Groupe Franc. argiles», 1968, v. 20, N 1, p. 13—24.

Edelman C. H., Favejee J. C. L. On the crystal structure of Montmorillonite and Halloysite.— «Z. Krist.», 1940, v. 102, p. 417—431.

Ehlmann A. J., Hulings N. C., Everett D. Glover. Stages of glauconite formation in modern foraminiferal sediments.— «J. Sediment. Petrology», 1963, v. 33, N 1, p. 87—96.

Emery K. O. The sea off southern California. A modern habitat of Petroleum. New York — London, 1960.

Emery K. O. Some potential mineral resources of the Atlantic continental margin.— In: Geological Survey Professional Paper, 1965, N 525—C, p. 157—160.

Emery K. O. Relict sediments of continental shelves of the world.— «Amer. Assoc. Petrol. Geologists Bull.», 1969, v. 52, No 3, p. 445—464.

Emiliani C. Isotopic paleotemperatures.— «Science», 1966, v. 154, p. 851—857.

Evernden J. F., Curtis G. H., Kistler R., Obradovich O. H. Argon diffusion in glauconite, microcline, sanidine, leucite and phlogopite.— «Amer. Sci.», 1960, v. 258, N 8, p. 589—604.

Evernden J. F., Curtis G. H., Obradovich J., Kistler R. On the evaluation of glauconite and illite for dating sedimentary rocks by the potassium — argon method.— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1961, v. 23, N 1—2, p. 78—99.

Farmer V. C. Infra-red spectra of talc, saponite and hectorite.— «Mineral. Mag.», 1958, v. 31, N 241, p. 829.

Farmer V. C., Russel J. D., Hardy W. J., Newman A. C. D., Aberich J. L., Rimsaite J. Y. H. Evidence for loss of protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites.— «Mineral. Mag.», 1971, v. 38, p. 121—137.

Fleicher M., Stevens R. E. Summary of new data on rock samples G — 1 and W — 1. «Geochim. Cosmochim. Acta», 1962, v. 26, p. 525—544.

Foster M. D. The relation between illite, beidellite and montmorillonite.— In: Clays and clay minerals (2nd nat. conf., 1953), Oxford — London — New York — Paris, Pergamon Press. 1954, p. 386—397.

Foster M. D. Correlation of dioctahedral potassium micas on the basis of their charge relations.— «U. S. Geol. Survey Bull.», 1956, 1036 — D, p. 57—67.

Foster M. D. Studies of celadonite and glauconite.— In: Geol. Surv. Profess. Paper, Washington, 1969, N 614—F, 17 p.

Fripiat J. J. Time concepts in surface chemistry.— In: 1972 international clay conference, v. II. Madrid, 1972, p. 219—232.

Fripiat J. J., Cloos P. and Vielvoyer L. Mineralogical and chemical characteristics of a glauconitic soil of the region Hageland (Belgium).— «Soil Science», 1961, v. 91 N 1, p. 55.

Fuller A. O., Lloyd A. T. Lognormal components in natural polymineralic associations.— «Nature», 1964, v. 204, N 4926, p. 1312.

Gallihier E. W. Geology of glauconite.— «Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists», 1935₁, v. 19, N 11.

Gallihier E. W. Glauconite genesis.— «Bull. Geol. Soc. America», 1935₂, v. 46, p. 1351—1366.

Gallihier E. W. Biotite — glauconite transformation and associated minerals.— In: Recent Marine Sediments. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, Tulsa, Okla, 1939, p. 513—515.

Garrels R. M., Howard P. Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure.— In: Clays and clay minerals», Oxford — London — New York —

Paris, Pergamon Press Book. 1959, p. 68—88. (Proceedings of 6-th national conference).

Gastuche M. C., Fripiat J. J. Acid dissolution techniques applied to the determination of the structure of clay and controlled by physical methods.— In: Science of ceramics, v. 1. London, New York, 1962, p. 121—138.

Gastuche M. C. Acid dissolution techniques as related to the structure of clay minerals, oxides and gels.— In: Trans. Intern. Congr. Soil Sci., 7—th, Madison, Wisc., 1960, v. 4, p. 499—501.

Goodell H. E. The marine geology of the southern ocean. 1. Pacific — Antarctic and Scotia basins.— In: Marine Geol. USNS Eltanin. Cruises 9—15, s. 1, 1965, p. 1—35.

Goodell H. C. The sediments and sedimentary geochemistry of the south-eastern atlantic shelf.— «J. of Geology», 1967, v. 75, N 6, p. 665—692.

Grim R. E., Rowland R. A. Differential thermal analyses of clay minerals and other hydrous materials.— «Amer. Mineral.», 1942, v. 27, p. 746—761.

Gruner J. W. The structural relationship of glauconite and mica.— «Amer. Mineral.», 1935, v. 20, p. 699—713.

Gümbel C. W. Über die Natur und Bildungsweise des Glauconites.— «Sitzungsbd. d. k. Akad. Wiss.», 1886, Bd. XVI, s. 417—448.

Gygi R. A., McDowell F. W. Potassium — argon ages of glauconites from a bio-chronologically dated Upper Jurassic sequence northern Switzerland.— «Eclog. geol. helv.», 1970, v. 63, N 1, p. 111—118.

Hadding A. Glauconite and glauconitic rocks. Pre — Quaternary sedimentary rocks of Sweden. Lunds, 1932, p. 1—175. (Geol. mineral Inst. Medd., 51).

Hallimond A. E. On the constitution of glauconite.— «Mineral. Mag.», 1922₁, v. 19, No 98, p. 333.

Hallimond A. F. On glauconite from the greensand near Lewes, Sussex; the constitution of glauconite.— «Mineral. Mag.», 1922₂, v. 19, N 98, p. 331.

Hallimond A. F. The formula of glauconite.— «Amer. Mineral.», 1928, v. 13, N 12, p. 589—590.

Hurley C. O. Some notes on the calculation of molecular formule for glauconite.— «Amer. Mineral.», 1943, v. 28, N 9-10, p. 541—543.

Haushöfer K. Analyse des Glauconite von Havre.— «Neues Jarb.», 1866, S. 600—602.

Hintze C. Handbuch der Mineralogie. Zweiter Band. Leipzig, 1897.

Heddl M. F. The minerals of Scotland: seladonit.— «Soc. Scotland», 1879, v. 29, p. 102—104.

Hendricks S. B., Ross C. Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite.— «Amer. Mineral.», 1941, v. 26, N 12, p. 683—708.

Henin S., Robichet O. Sur les conditions de formation des mineraux argileux par voie experimentale, a basse temperature.— «Compt. rend. Acad. Sci.», 1953, v. 236, p. 517—519.

Herzog L. F., Pinson W. H., Cormier R. F. Sediment age determination by Rb—Sr analysis of glauconite.— «Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists», 1958, v. 42, p. 717—733.

Hey M. H. On the presentation of chemical analyses of minerals.— «Mineral. Mag.», 1939, v. 25, N 166.

Hoebeke F., Dekeyser W.L. L'oxydation de la glauconite a basse temperature.— «Compt. Rend. Acad. Sci.», 1954, v. 238, N 22, p. 2171—2173.

Hower J. Some factors concerning the nature and origin of glauconite.— «Amer. Mineral.», 1961, v. 46, N 3-4, p. 313—334.

Hoyt J. N., Ostdam B. L., Smith P. D. Offshore sediments and valleys of the Orange River.— «Marine geol.», 1969, v. 7, N 1, p. 69—84.

Huff W. D. Morphological effects on illite as a result of potassium depletion.— «Clays and clay Miner.», 1972, v. 20, N 5, p. 295—301.

Hurley P. M., Pinson W. H., Cormier R. F., Fairbairn H. W. Age study of lower paleozoic glauconites.— «J. Geophys. Res.», 1959, v. 64, p. 1109.

Hurley P. M., Cormier R. F., Hower J., Fairbairn H. W., Pinson W. H. Jr. Reliability of glauconite for age measurement by K—Ar and Rb—Sr methods.— «Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists», 1960, v. 44, N 11, p. 1793—1808.

Hulton C. O., Seelye F. T. Composition and properties of some New Zealand glauconites.— «Amer. Mineral.», 1941, v. 26, N 10, p. 595—604.

Ichimura T. Some glauconitic rocks from Taiwan. (Formosa). Taiwan, Japan, 1940. (Memoirs of the Faculty of science and agriculture Taihoku Imp. University, v. XXII, N 3).

Imlay R. W. Paleocology of Yurassic seas in the western Interior of the United States.— In: Natl. Res. Council U. S., Committee on a Treatise on Marine Ecology and Paleocology, Rept. 9. 1949, p. 70—104.

Innenstruktur von Glaukonitkörnern.— «Steinbruch und Sandgrube», 1958, v. 50, N 8, S. 303.

Jorgenson P. Infrared absorbtion of O—H—bonds in some micas and other phyllosilicates.— In: Clays and clay minerals, 1966, v. 25, p. 263, Oxford, Pergamon press.

Jackson M. L. Frequency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formations.— In: Clays and clay minerals. 1960, v. 15, p. 133—144. Oxford, Pergamon press (Proc. of 6—th nat. conf.).

Kampioni — Zakrzewska M. O glaukonicie z margli kredowych okolicy Zuravna.— «Archiwum mineralogiczne», 1937, t. XIII, p. 9—17.

Kaneoka I., Hasegawa Y. K—Ar age of glauconite from Orio sandstone, northern Kyushu.— «Тиспцугаку дзасси, J. Geol. Soc. Jap.», 1971, v. 77, N 8, p. 515—516.

Keller W. D. Glauconitic mica in the Morrison formation in Colorado. In: Clays and clay minerals, v. 5. New York, London, Oxford, Pergamon press. 1958, p. 120—128.

Koenigswald G. H. R. von. Potassium — argon dates for the upper tertiary.— «Proc. Koninkl. nederl. akad. Wet.», 1962, B-65, N 1, p. 31—34.

Kohyama N., Shimoda S., Sudo T. Celadonite in the tuff of Oya, Tochigi Prefecture, Japan.— «Mineral. J.», 1971, v. 6, N 5, p. 299—312.

Kôno T. On the glauconite from Taiyu Prefecture, Formosa (in Japanese).— J. Jap. Assoc. Mineral, Petrol. and Econ. Geologists, 1937, v. XVII, p. 145—147.

Kreuzer H., Daniels C. H., Gramann F., Harre W., Mattiat H. K—Ar dates of some glauconites of the North — West German Tertiary Basin.— «Fortschritte der mineralogie», 1973, B. 50, H. 3, S. 94—95.

Kubovics J. Primary glauconite in igneous rocks.— «Acta Geol. Acad. scienthung», 1964, v. 8, N 1—4, p. 19—35.

Lacroix A. Mineralogie de la France et de ses colonies. Paris, 1893, p. 406—409.

Lange H., Sarnthein M. Glauconitkôrner in rezenten sedimenten der Persischen golf.— «Geol. Rdsch.», 1970, v. 60, N 1, S. 256—264.

Leaf A. L. Determination of available potassium in soils of forest plantations.— «Proc. Soil. Sci. Soc. Amer.», 1958, v. 22, p. 458—459.

Lebauer L. R. Petrology of the Middle Cambrian Wolsey shale of south-western Montana.— «J. Sediment. Petrol.», 1964, v. 34, p. 503—511.

Light M. A. Evidance of authigenic and detrital glauconite.— «Science», 1952, v. 115, p. 73—75.

Lipson J. Potassium — argon dating of sedimentary rocks.— «Geol. Soc. Amer. Bull.», 1958, v. 69, p. 137—150.

Lloyd A. F., Fuller A. O. Glauconite from shallow marine sediments off the South African coast.— «South. African J. of Sci.», 1965, v. 61, N 2, p. 444—448.

Maegdefrau U., Hofmann U. Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen.— «Z. Krist.», 1938, Bd. 98, p. 31—59.

Maghnani M. H., Hower J. Infrared adsorbtion characteristics glauconite.— «Amer. Mineral.», 1964, v. 49, N 11—12, p. 1631—1642.

Magyar St., Moos A. Der Glimmerartige Ton in der Trias des Mte. Caslano.— Schw. Min.—Petr. Mitt.», 1947, v. 27, p. 21—34.

Mansfield G. K. Potash in the greensands of New Jersey.— «U. S. Geol. Survey Bull.», 1922, N 727, p. 146.

Matossi F. I. Vibration frequencies and binding forces in some silicate groups.— «Journal of Chemical Physics», 1949, v. 17, N 8, p. 679.

Maugin M. Ch. Etude des Micas au moyen des rayons.— «Bull. de la Soc. Franc. de Mineral.», 1928, v. LI, N 1—2, p. 285.

McConnel D. Structure of montmorillonite.— «Amer. Mineral.», 1950, v. 35, p. 166—172.

McDougall J., Cooper J. A. Retention of Radiogenic Argon in Glauconites from proterozoic sediments Northern Territory, Australia.— «Nature», 1963, v. 4890, N 199.

McDougall J., Dunn P. R., Compston W., Webb A. W., Richards I. R., Bofinger V. M. Isotopic age determinations on Precambrian rocks of the Carpentaria region, Northern Territory, Australia.— «J. Geol. Soc. Austral.», 1965, v. 12, p. 67—90.

McIlvaine J. C., Ross D. A. Surface sediments of the Gulf on Panama — «J. Sediment. Petrology», 1973, v. 43, N 1, p. 215—223.

McRae S. G. Glauconite.— «Earth—Sciences Reviews», 1962, v. 8, N 4, p. 397—440.

Mering F. On the hydration of montmorillonite.— «Transaction of the Faraday Society», 1946, v. 42B, p. 205.

Mezzadri. La glauconite nelle arenarie cattiane della valle di Costalunga.— «Acta Natur.», 1966, v. 3, p. 249—279.

Mezzetti R., Pirani R. I fillosilicati glauconitici di M. et Baldo (Trentino) e di M. te Brione (Lago di Garda).— «Miner. et Petrogr. Acta», 1972, N 18, p. 11—42.

Moenke H. Mineralspektren. Akademie—Verlag. Berlin. 1966.

Murray J., Renard A. F. Reports on the deep—sea deposits.— In: Scient. results on the Voyage of Challenger. 1891.

Murray H. H., Sayyab A. S. Clay mineral studies of some recent marine sediments of the North Carolina coast.— In: Clays and clay minerals. Washington, 1955. (Proc. 3-th Nat. Conf.).

Niggli P., Faelsy K. A review of a number of articles on glauconite.— «Z. Kryst.», 1922—1923, v. LVII, p. 436.

Norris R. M. Sediments of Chatham Rise.— «New Zealand Dept. Sci. Ind. Res. Bull.», Wellington, v. 159, 1964, 40 p.

Oakley K. P. Glauconite sands of Bracklesham beds, London basin — «Geol. Surv. Great Britain», 1943, N 33, p. 1—27.

Õpik A. A. Cambrian (Lower Cambrian) of Estonia. El sistema cambrico, su paleogeografia y el problema de su base. Part 1: Europa, Africa, Asia. XX Congreso Geológico Internacional, Mexico, 1956.

Orviku K. Lithologie der Tallina — serie (ordovizium, Estland), v. I. Tartu, 1940, 250 p. (Publications of the Geological institution of the university of Tartu, N 58).

Owens J. P., Minard J. P. Some characteristics of glauconite from the coastal plain formation of New Jersey.— In: U. S. Geol. Survey Prof. Paper, v. 400—B. Washington, 1960, p. 430—432.

Pauling L. The structure of the micas and related minerals.— «Proceedings of Nat. Acad. of Sciences», 1930, v. 16, p. 123—129.

Pfefferkorn G., Themann H., Urban H. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Jungenstruktur von Glaukonitkörnern.— «Die Naturwissenschaften», 1956, v. 43, H. 23, S. 535.

Pirani R. Studio petrografico dei prodotti delle manifestazioni eruttive di Alcamo (Monte Bonifato) e di Segesta (Monte Barbara).— «Mineral. Petrogr. Acta, Bologna», 1963, v. 19, p. 1—18.

Porrenga D. H. Glauconite and chamosite as depth indicators in the marine environment.— «Marine Geol.», 1967, v. 5, N 5—6, p. 495—501.

Pratt W. L. Origin and distribution of glauconites and related clay aggregates on the sea floor off southern California.— «Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists», 1962, v. 46, p. 275.

Pryor W. A. Biogenic sedimentation and alteration of argillaceous sediments in shallow marine environments.— «Geol. Society of America Bull.», 1975, v. 86, N 9, p. 1244—1254.

Radoslovich E. W., Norrish K. The cell dimensions and symmetry of layer — lattice silicates. I. Some structural considerations.— «Amer. Mineral.», 1962, v. 47, p. 599.

Romariz Carlos, Galopin de Carvalho A. M. Formacoes margo — glauco niticas do Espichel.— «Boletim da Sociedade Geologica de Portugal», 1961, v. 14, N 1, p. 83—94.

Rosenquist I. T., Iorgensen P. Replacement in the octahedral and interlayer position in micas.— «Nature», 1963, v. 197, N 4866.

Ross C. S. The optical properties and chemical composition of glauconite.— «Proc. U. S. Nat. Museum», 1926, v. 69, N 2628, p. 1—15.

Sabatier G. Recherches sur la glauconie.— In: Theses de l'univ. de Paris. Paris, Masson, 1949, p. 475—542.]

Sahlbom N. Analisen von schwedischen glaukoniten.— «Geol. Inst. Univ. Upsala Bull.», 1916, Bd. 15, (N U—2714), p. 211—212.

Sajdak B. Występowanie' glaukonitu w skalach ilastych trzeciorzedu w rejonie Strzegomia.— «Prz. geol.», 1970, v. 18, N 12, p. 555—556.

Schneider H. A study of glauconite.— «J. of Geology», 1927, v. 35, p. 289—310.

Seibold E., Hinz K. Continental slope construction and destruction, West Africa.— In: The geology of continental margins. New York, Springer — Verlag, 1974, p. 179—196.

Seed D. The formation of vermicular pellets in New Zealand glauconites.— «Amer. Mineral.», 1965, v. 50, N 7-8, p. 1097—1106.

Seifert F. X — ray powder data for Mg—Al — celadonite (Leuco — phyllite) from Barcza, Poland.— «Contribs. Mineral. and Petrol.», 1968, v. 19, N 1, p. 93—96.

Sheridan R. E. Atlantic continental margin of North America.— In: The geology of continental margins. Springer — Verlag New York, 1974, p. 391—407.

Shutov V. D., Katz M. Ya., Drits V. A., Sokolova A. L., Kasakov G. A. Crystallochemical heterogeneity of glauconite as depending on the conditions of its formation and postsedimentary changes.— In: Proc. 1972 Intern. Clay Conf. Madrid, 1972, p. 269—279.

Slatt R. M., Uzuakpunwa A. B. Glauconite in surficial sediments as an indicator of underlying cretaceous — tertiary Bedrock on the North — east Newfoundland continental shelf.— «Canadian j. of Earth sci.», 1972, v. 9, N 11.

Smulikowski K. O glauconicie.— «Kosmos», 1924, v. 49, p. 502—554.

Smulikowski K. Skolite, un nouveau mineral du groupe de glauconie.— «Archiwum mineralogiczne», 1936, v. XII, p. 144—180.]

Smulikowski K. The problem of glauconite.— «Archiwum mineralogiczne», 1954, v. 18, N 1, p. 21—120.]

Stubican V., Roy R. Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates.— «Amer. Mineral.», 1961, v. 46, N 1-2, p. 32—51.

Summerhayes C. P. Recent sedimentation around Northmost New Zealand.— «New Zealand J. of Geology and Geophysics», 1969, v. 12, N 1.

Szelagowska — Skrzypczak E. Wstepna charakterystyka petrograficzna piaskow glaukonitowych z nadkladu zloz ziemi krzemionkowej na obszare lubelszezyzny.— «Przeglad Geologiczny», 1971, 19, N 8—9, p. 378—381.

Taddeucci A. Una singolarita geochimica nella serie miocenica del Lario meridionale — «Period. di Miner.», 1967, v. 36.

Takahashi Jun—Ichi. Synopsis of glauconitization.— In: Recent marine sediments.. London, 1939.

Tapper M., Fanning D. S. Glauconite pellets: similar X — ray patterns from individual pellets of lobate and vermiform morphology.— «Clays and clay minerals», 1968, v. 16, N 4, p. 275—284.

Thiebaut L. J. Contribution a l' etude des sediments argilo— calcaires du bassin de Paris. Nancy, 1925.

Thompson G. R., Hower J. An explanation for low radiometric ages from glauconite.— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1973, v. 37, N 6, p. 1473—1491.

Toler L. G., Hower J. Determination of mixed layering in glauconites by index of refraction.— «Amer. Mineral.», 1959, v. 44, N 11—12, p. 1314—1318.

Triplehorn D. M. Morphology, internal structure and origin of glauconite pellets.— «Sedimentology», 1966, v. 6, N 4, p. 247.

Turnau — Morawska M., Lindner M. Mulowce glaukonitowe eocene tatrzańskiego.— «Acta Geol. Polon.», 1959, v. 9, N 2, p. 147—164.

Tyrolerova P. K otazce chemismu ceskych a moravskych glaukonitu.— «Sb. vysoke skoly chem.—technol. Pzdze. Odd. mineral», 1961, N 5, p. 173—180.

Valeton I. Der glaukonit und seine begleitminerale aus dem Tertiär von Walsrode.— «Mitteilungen aus dem geologischen Staatsinstitut in Hamburg», 1958, v. 27, p. 88—131.

Vedder W., Wilkins R. W. T. Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas.— «Amer. Mineral.», 1969, v. 54, p. 482—509.

Urien C. M., Ewing M. Recent sediments and environment of southern Brazil, Uruguay, Buenos Aires, and Rio Negro continental shelf.— In: The geology of continental margins. New York, Springer — Verlag, 1974, p. 157—177.

Warshaw C. M. The mineralogy of glauconite: unpublished Ph. d. Thesis, The Pennsylvania state university, 1957, 155 p.

Wasserburg G. J., Hayden R. I., Jensen K. I. Ar⁴⁰—K⁴⁰ dating of igneous rocks and sediments.— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1956, v. 10, p. 153.

Weaver C. E. A classification of the 2:1 clay minerals.— «Amer. Mineral.», 1953, v. 38, N 7, p. 698—706.

Weaver C. E. The effects and geologic significance of potassium «fixation» by expandable clay minerals derived from muscovite, biotite, chlorite and volcanic material.— «Amer. Mineral.», 1958, v. 43, N 9—10, p. 839—861.

Webb A. W., Dougall J., Cooper J. A. Retention of radiogenic argon in glauconites from proterozoic sediments Northern Territory, Australia.— «Nature», 1963, v. 199, p. 270—271.

Wells. Analyses of rocks and minerals from the laboratory of U. S. Geol. Survey.— «U. S. Geol. Survey Bull.», 1937, p. 878.

Wermund E. G. Glauconite in early Tertiary sediments of the Gulf Coast Province.— «Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists.», 1961, v. 45, N 10, p. 1667—1696.

Wermund E. G. Geological significance of fluviodeltal glauconite.— «J. of Geology», 1964, v. 72, N 4, p. 470—476.

White S. M. Mineralogy and geochemistry of continental shelf sediments off the Washington — Oregon coast.— «J. Sediment. Petrology», 1970, v. 40, N 1, p. 38—54.

Whittaker E. J. W. Relationships among 2:1 layer silicates.— «Mineral. Mag.», 1969, v. 37, N 286, p. 206—209.

Wilks S. S. Statistical inference in geology.— In: The Earth sciences, Chicago, 1963.

Wise W. S., Eugster H. P. Celadonite: synthesis, thermal stability and occurrence.— «Amer. Mineral.», 1964, v. 49, p. 1031—1083.

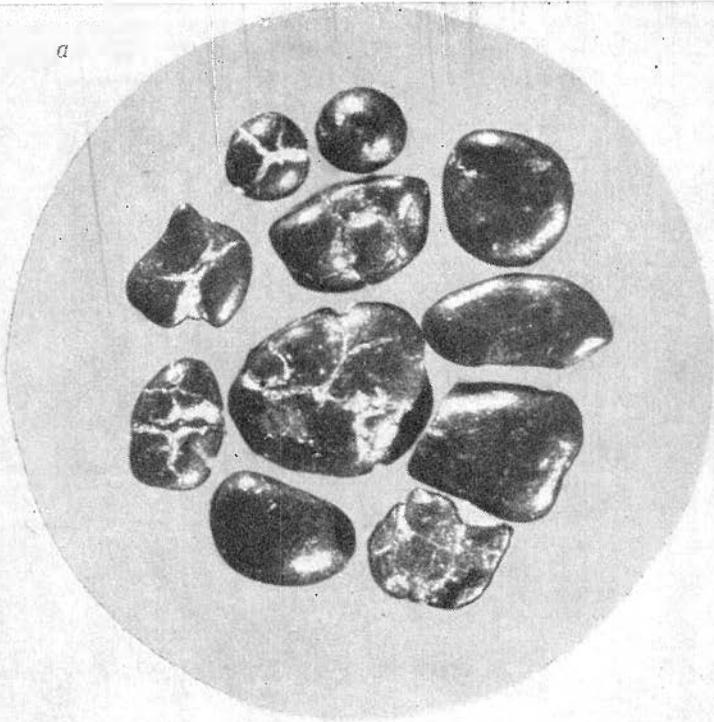
Wolff R. G. X — ray and chemical study of weathering glauconite.— «Amer. Mineral.», 1967, v. 52, N 7-8, p. 1129—1138.

Wurman F. A. A mineralogical study of a graybrown podzolic soil in Wisconsin derived from glauconite sandstone.— «Soil Sci.», 1960, v. 89, N 1.

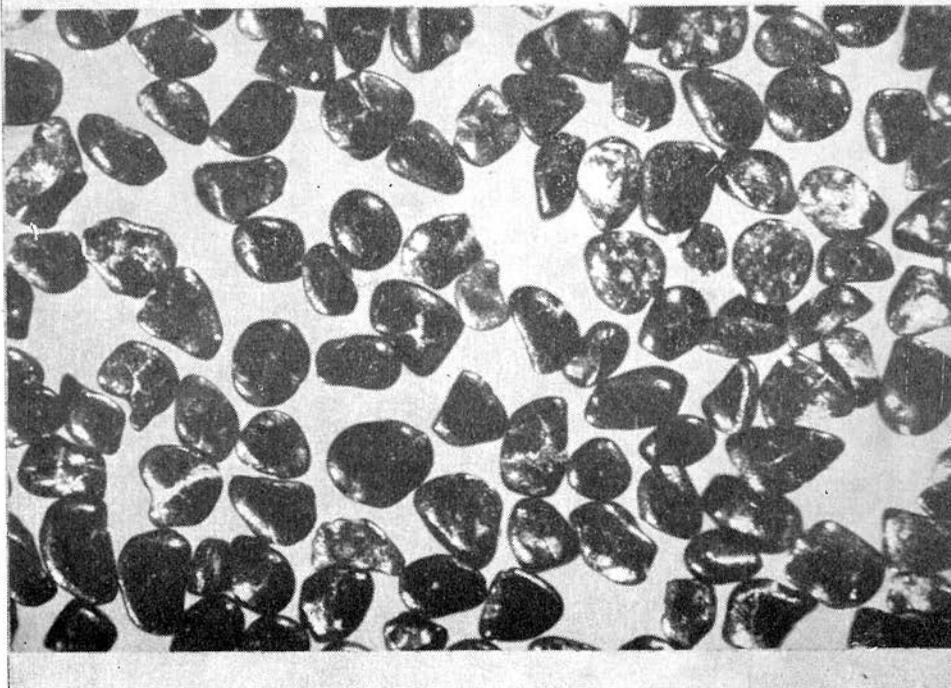
Zen E. An. Preliminary report on the mineralogy and petrology of some marine bottom samples off the coast of Peru and Chile.— «Amer. Mineral.», 1957, v. 42, p. 889—903.

ПРИЛОЖЕНИЯ

a



b



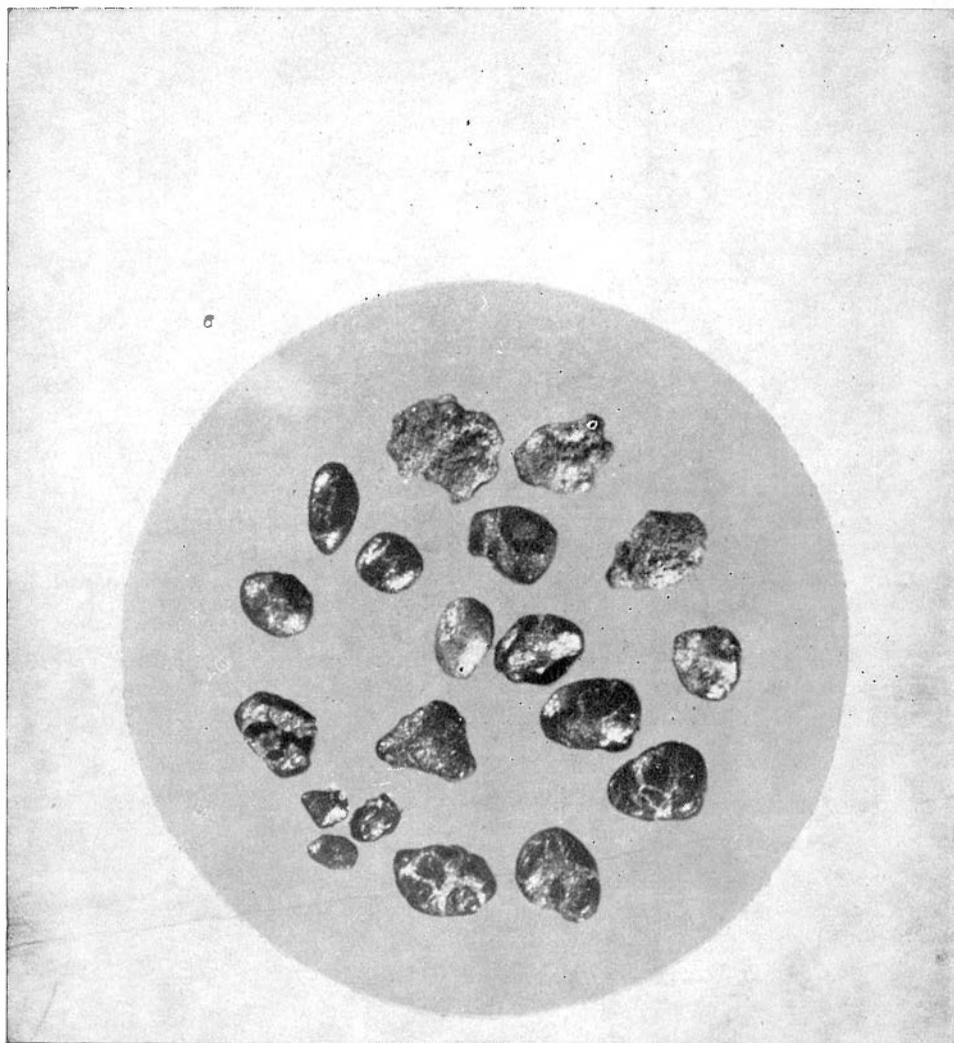


Фото 1. Глауконит из осадков шельфа Юго-Западной Африки: *а, б* — округлые, овальные, каплевидные и полуугловатые зерна, с гладкой глянцевитой поверхностью; трещины на одних зернах глубокие, на других — поверхностные, обр. 655; *в* — зерна, сходные с предыдущими; видны также шероховатые поверхности разломанных зерен, обр. 618.

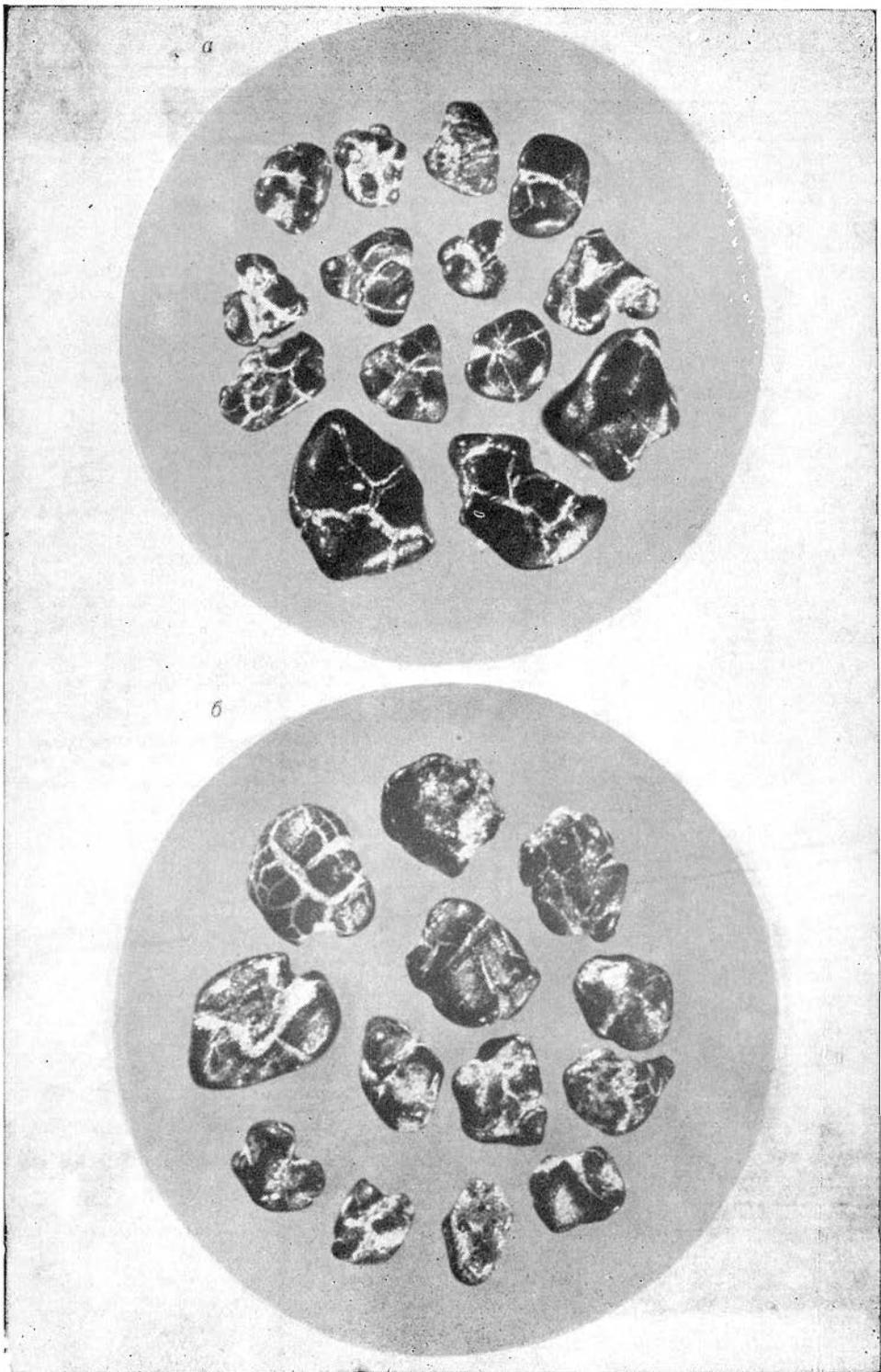


Фото 2. Глауконит из осадков Фолклендско-Патагонского шельфа: *a* — овалыные, лопастные и полуугловатые зерна глауконита (темные) и монтмориллонита (светлые) с глубокими и поверхностными трещинами, обр. 1022; *b* — зерна глауконита той же формы, обр. 215.

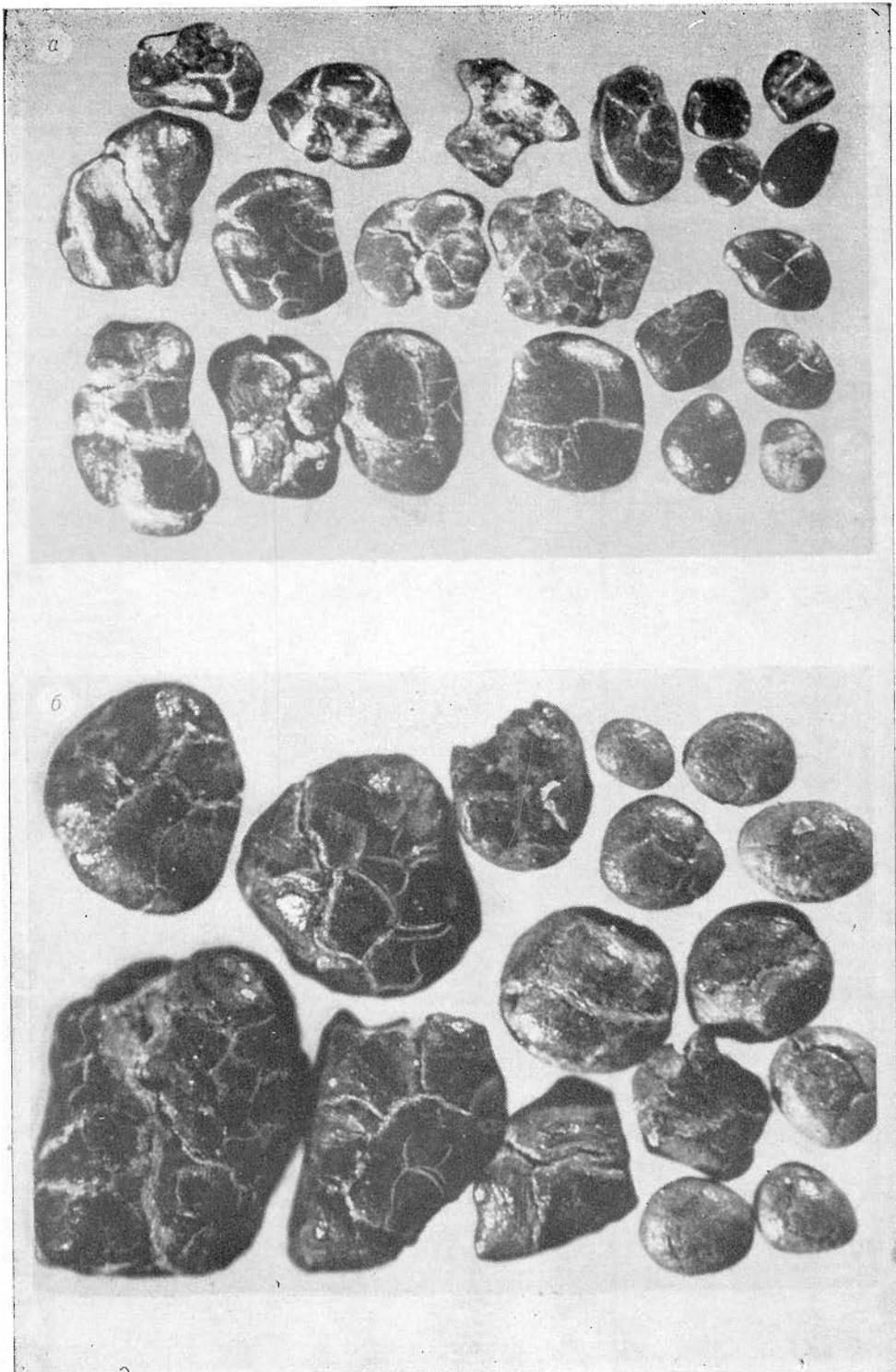
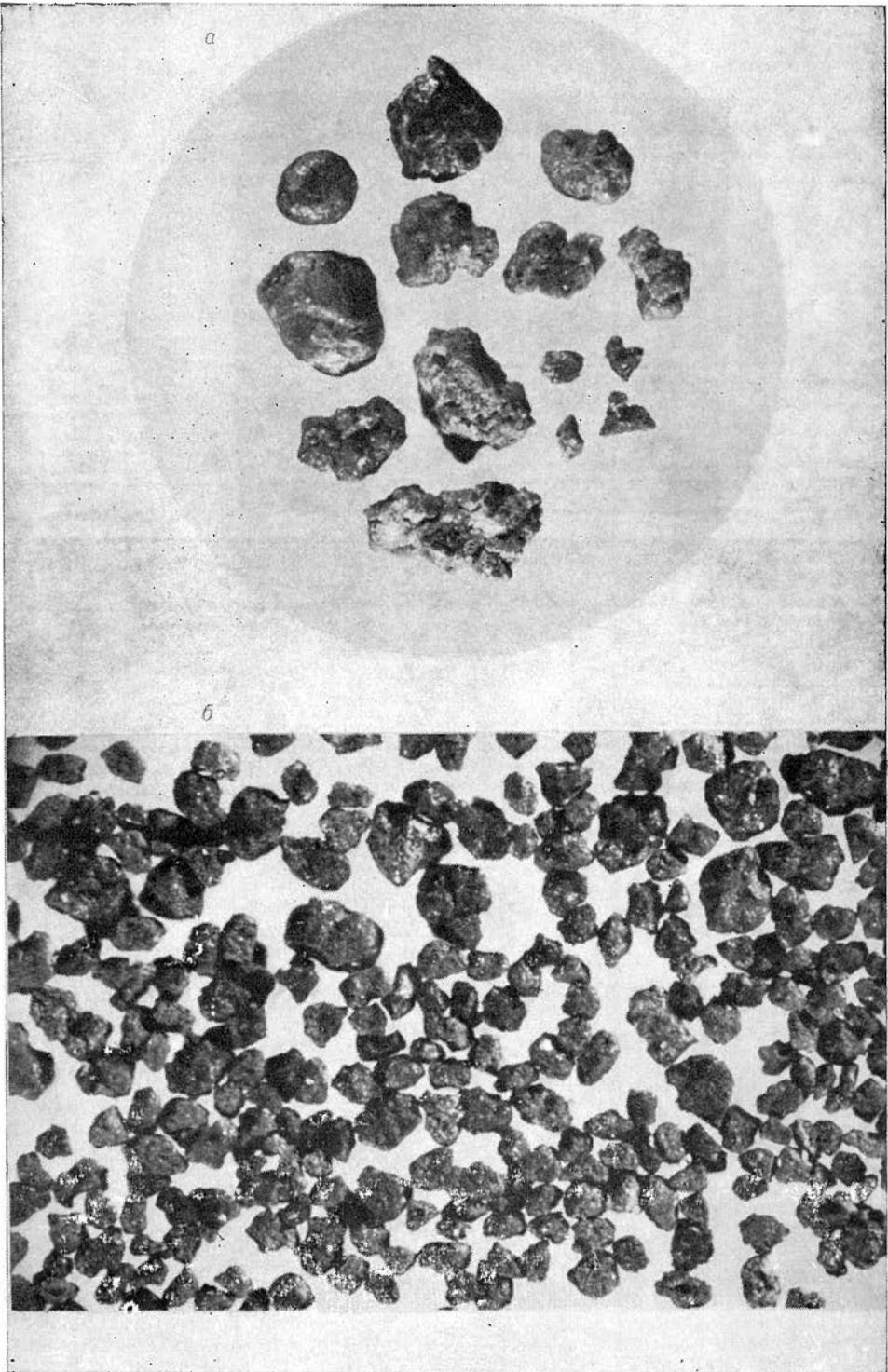
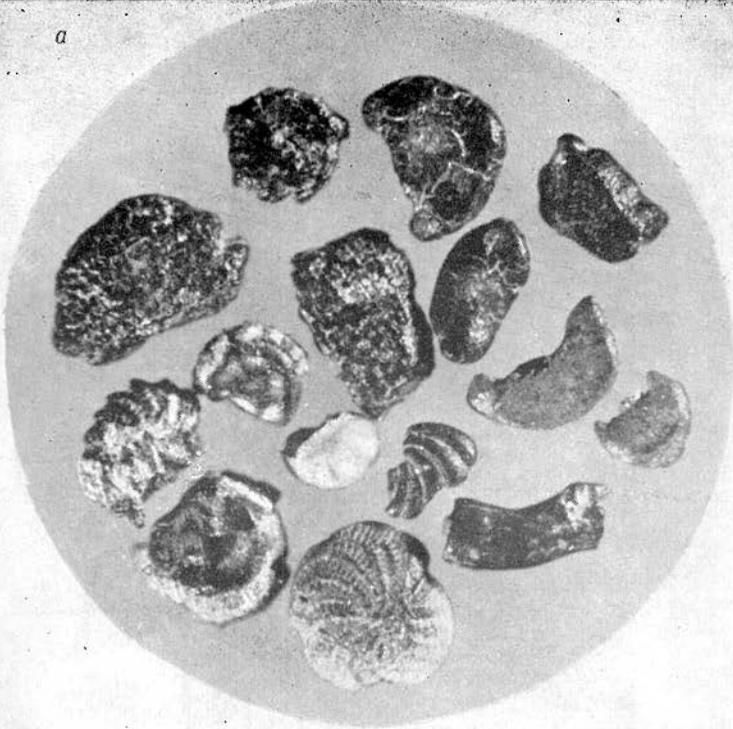


Фото 3. Глауконит из осадков шельфа (а) и континентального склона (б) вблизи Чили-Перуанского побережья: а — зерна округлые, овальные, лопастные и полуугловатые, одни — с глубокими, другие — с поверхностными трещинами, с гладкой, нередко глянцевитой поверхностью, обр. 243; б — зерна округлые, овальные и полуугловатые с глубокими трещинами (иногда без трещин), с шероховатой поверхностью, обр. 252.

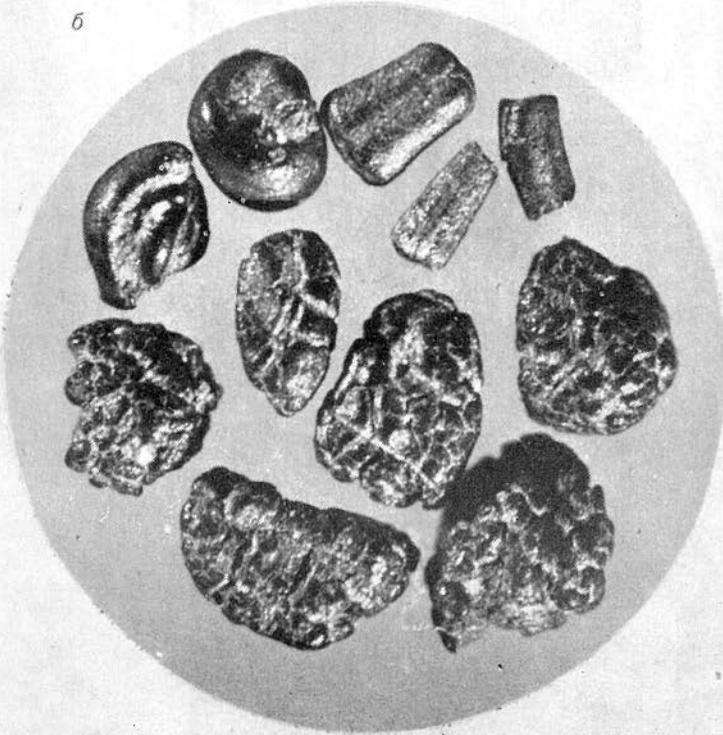
Фото 4. Тот же район, подножие материкового склона. Угловатые зерна «глаукопита», единичные округлые зерна, особенно мелкие, включены в угловатые обломки, поверхность матовая, трещины глубокие, обр. 290.
a — ув. 100 ×; *b* — ув. 50 ×.



a



b



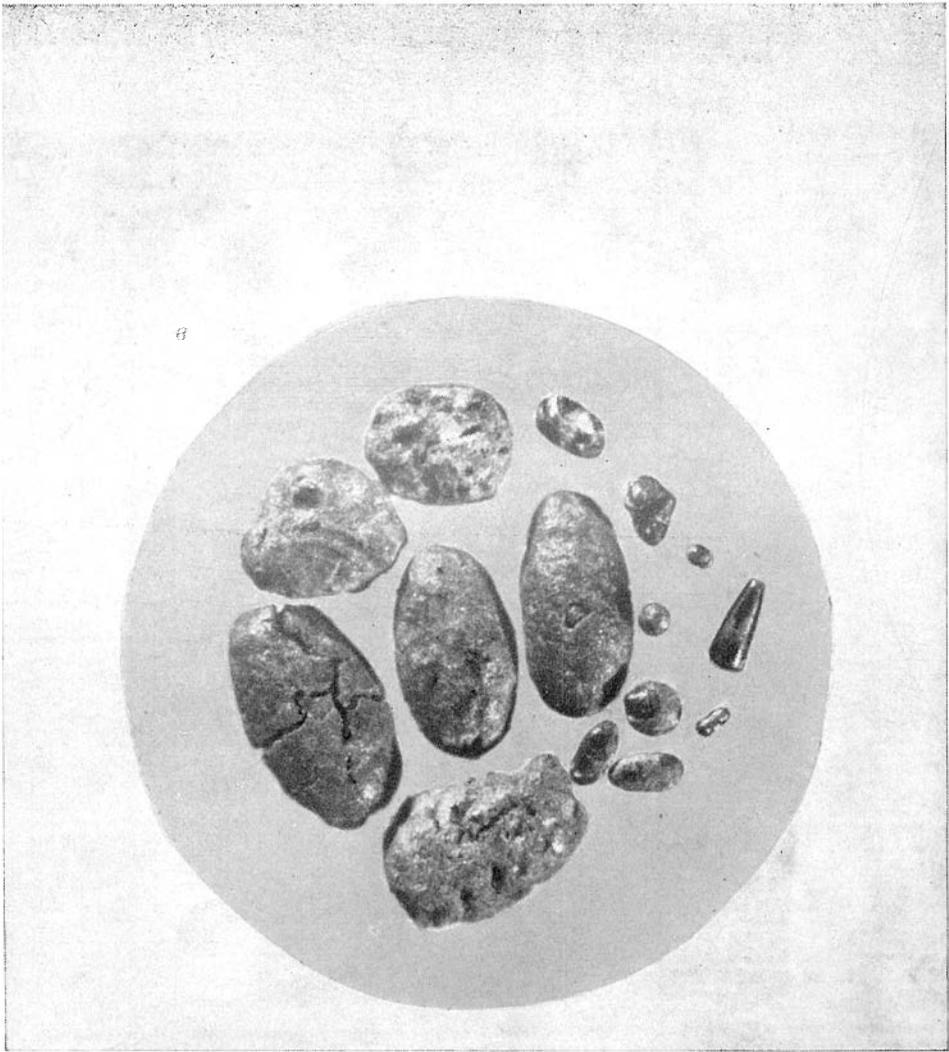


Фото 5. Глауконит-хлоритовые зерна из осадков шельфа экваториальной Западной Африки; *а, б* — преобладают зерна — слески полостей раковин и зерна микроглобулярные, трещины тонкие поверхностные, поверхность глянцевитая, *а* — обр. 141, *б* — обр. 401; *в* — копролиты с включениями мелких зерен аутигенных силикатов, показанных справа внизу — обр. 1069.

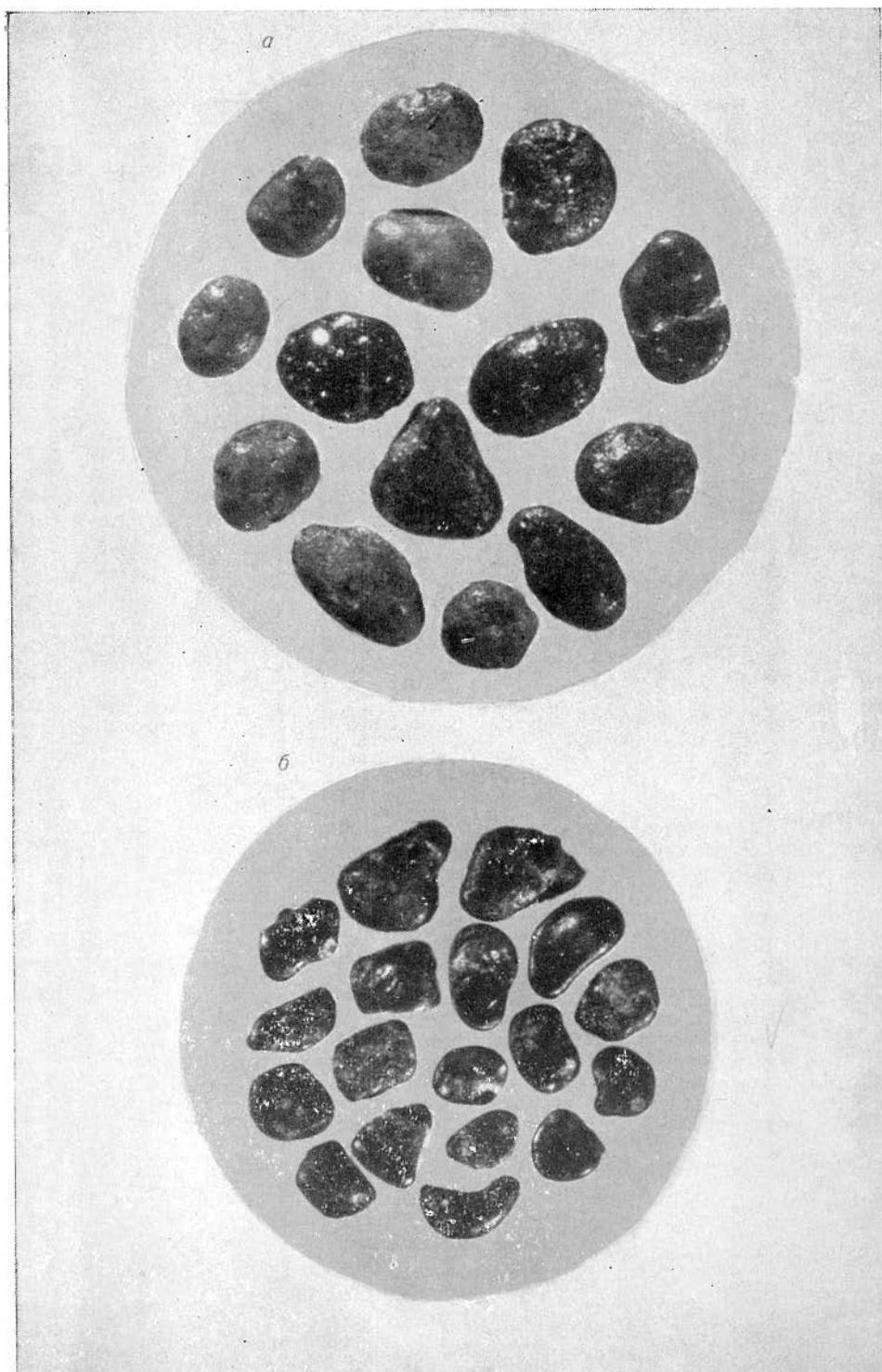
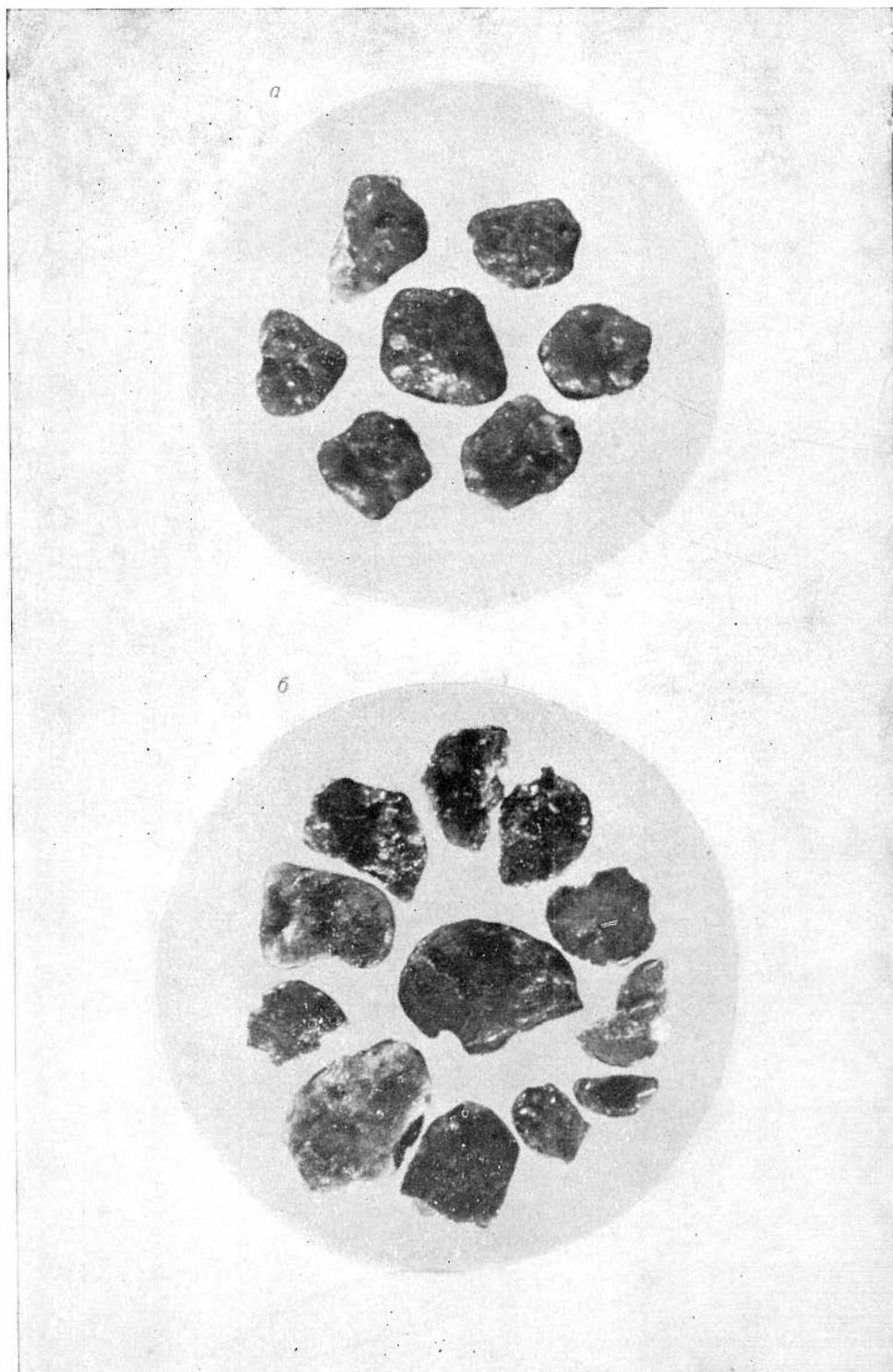


Фото 6. Нижнеордовикские глаукониты Сибирской платформы: а — овалы и полуугловатые с гладкой поверхностью, почти без трещин, обр. Я-47-2; б — овалы, дугообразные и полуугловатые зерна с гладкой и глянцевитой поверхностью, обр. 148.



Ф то 7. Нижнеордовинские глаукоциты бассейна р. Подкаменной Тунгуски: а — округлые и полуугловатые зёрна с микроструктурным внутренним строением; б — слюдоподобные пластинки из того же обр. 3—1—19.

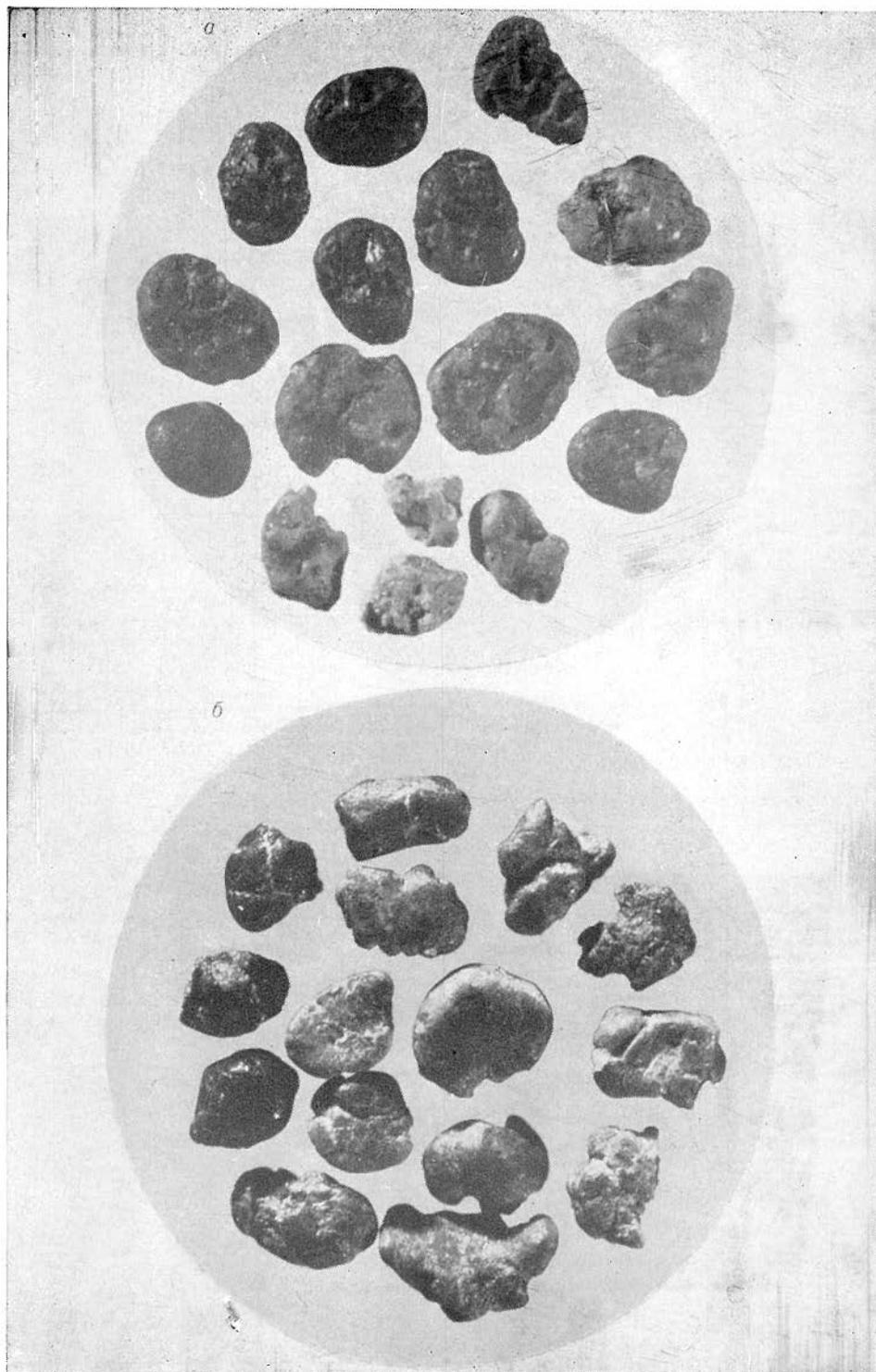


Фото 8. Нижнеордовикские глаукониты измененные: *а* — зерна овальные и полуугловатые, поверхность шероховатая и ямчатая, цвет от темного до светлого, почти белого, обр. Я-48/20; *б* — зерна овальные, полуугловатые и бугорчатые с редкими неглубокими трещинами, цвет неодинаковый — от темных до светлых, обр. Э-10а/1.

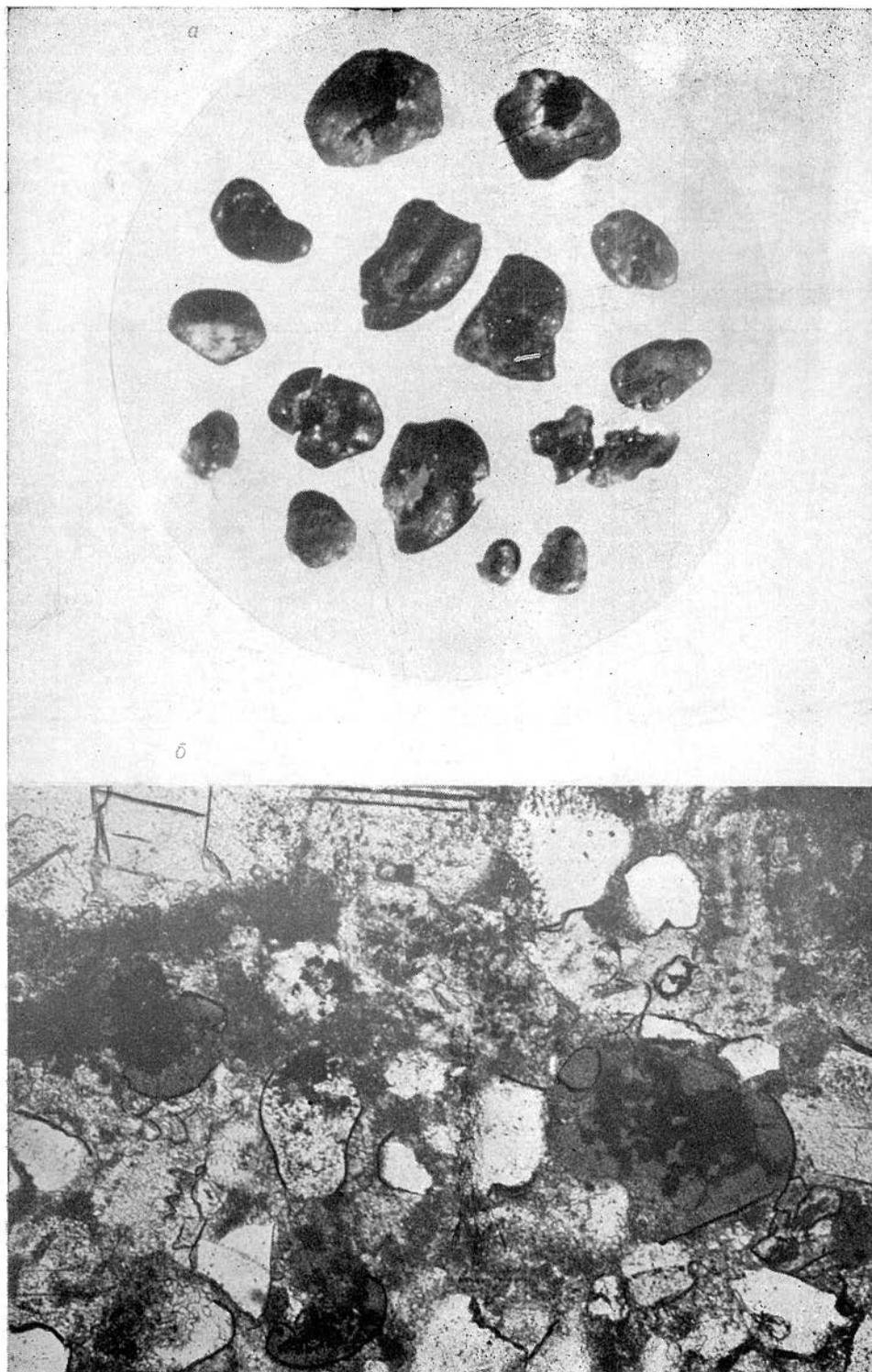


Фото 9. Нижнеордовикский глауконит Сибирской платформы с включениями пирита: *a* — зерна, местами видно осветление глауконита в результате выщелачивания его при окислении пирита; *б* — шлиф, тот же, обр. Я-48-7-9.

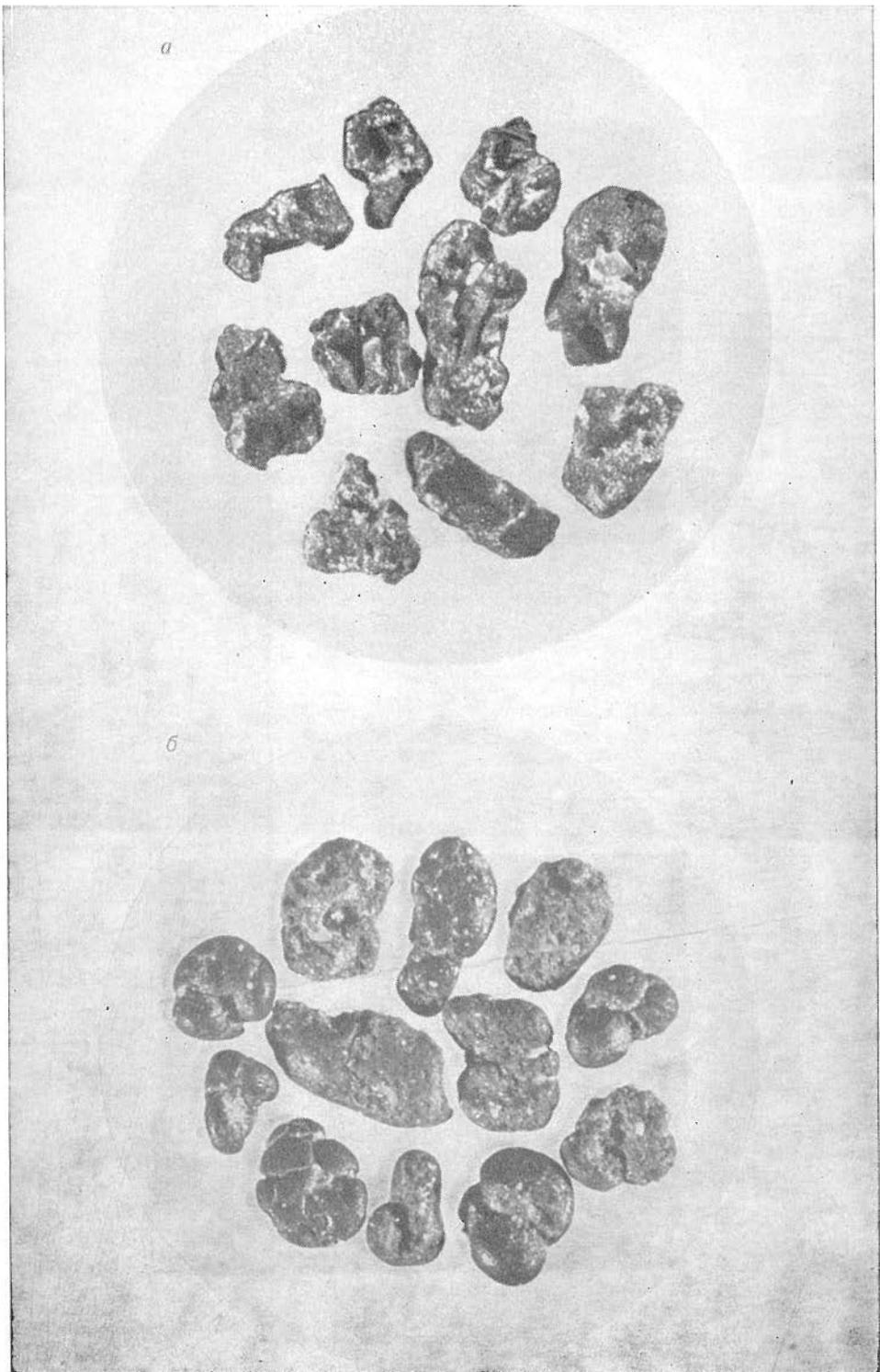


Фото 10. Нижнекембрийский глауконит: *a*—реликты зерен глауконита, замещенного по краям кальцитом; ср. с фото 11*a* — тот же обр., шлиф; *б* — зерна и реликты зерен замещенного кальцитом глауконита, обр. Э-5/3; ср. с фото 11*б* — тот же обр., шлиф.

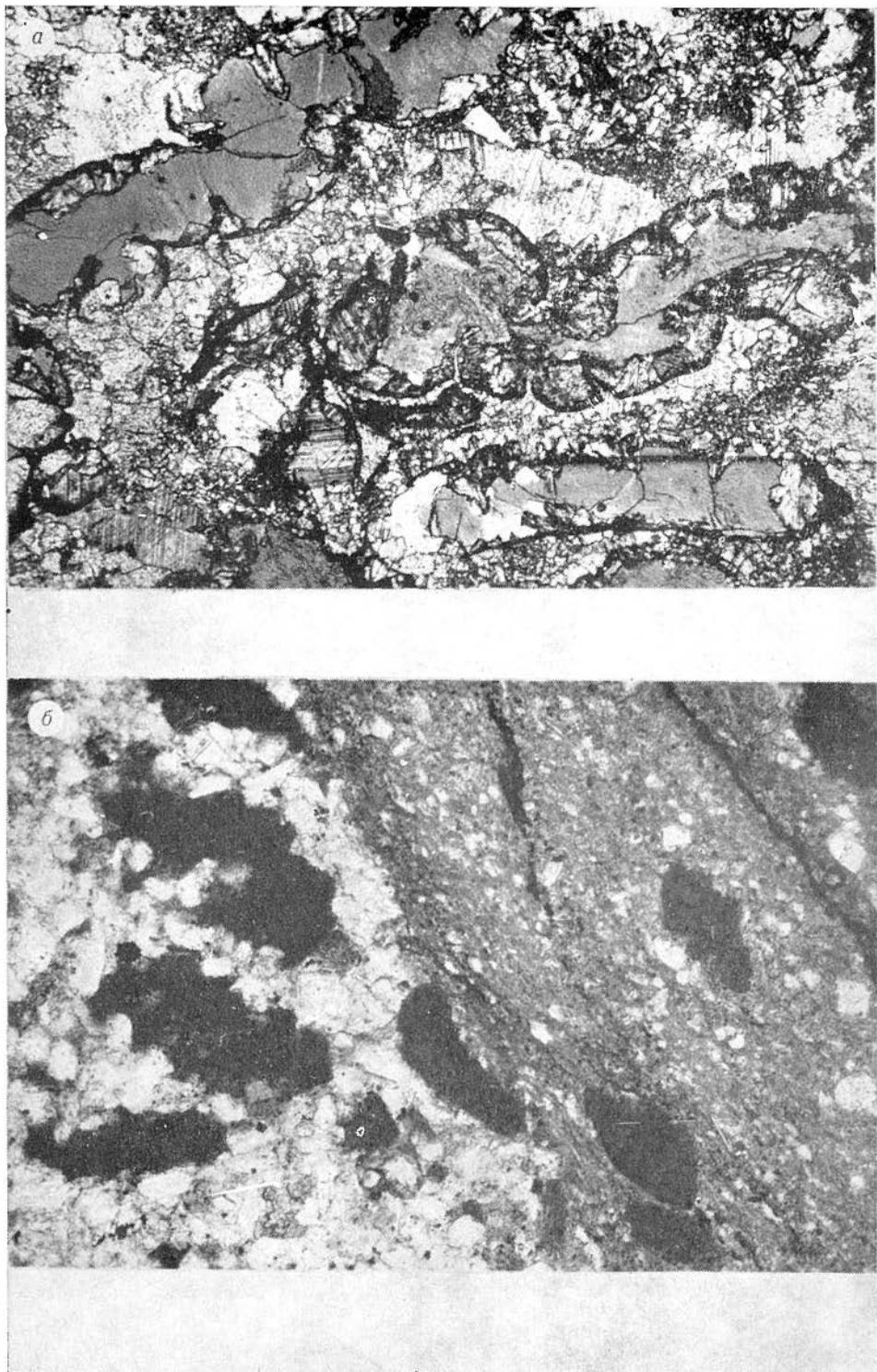


Фото 11. Замещение глауконита кальцитом в нижнекембрийских отложениях: *а* — пестроцветные свиты Алдана, *б* — синие глины Прибалтики. Шлифы, ср. с фото 10.

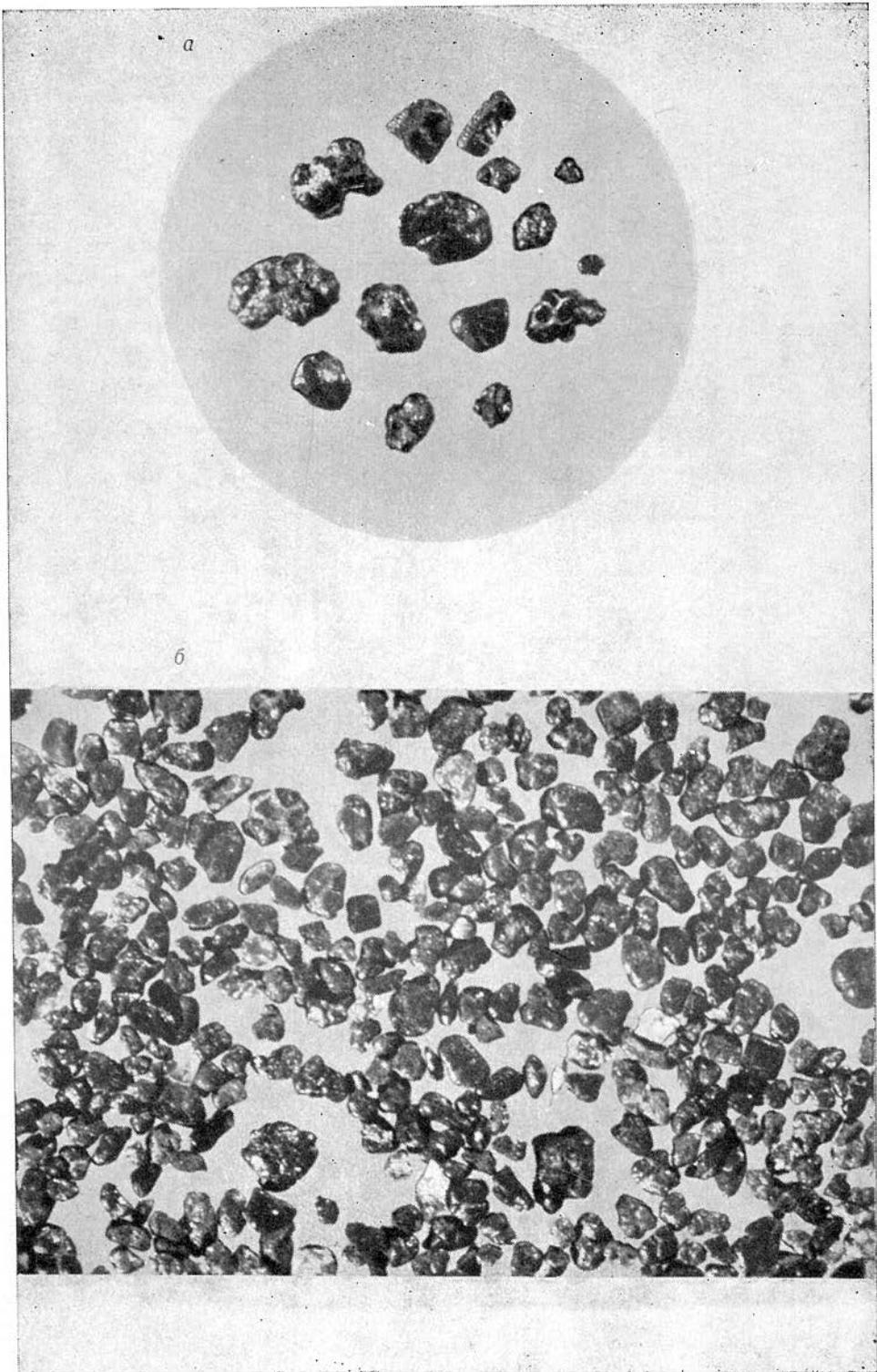


Фото 12. Овальные округлые и полуокруглые зерна глауконита с гладкой поверхностью, угловатые, — более мелкие с шероховатой. Терригенный глауконит-четвертичных отложений. а — ув. 100×, б — ув. 50×.

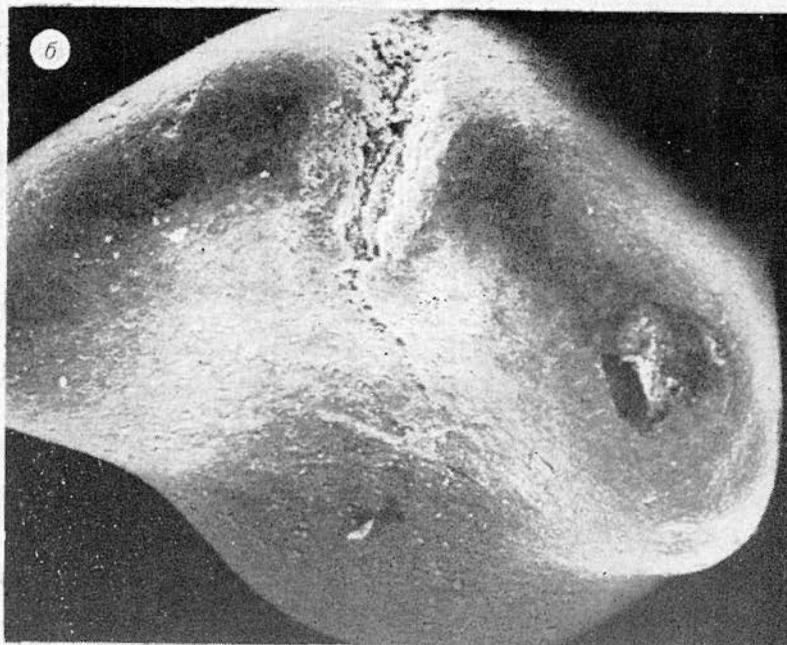
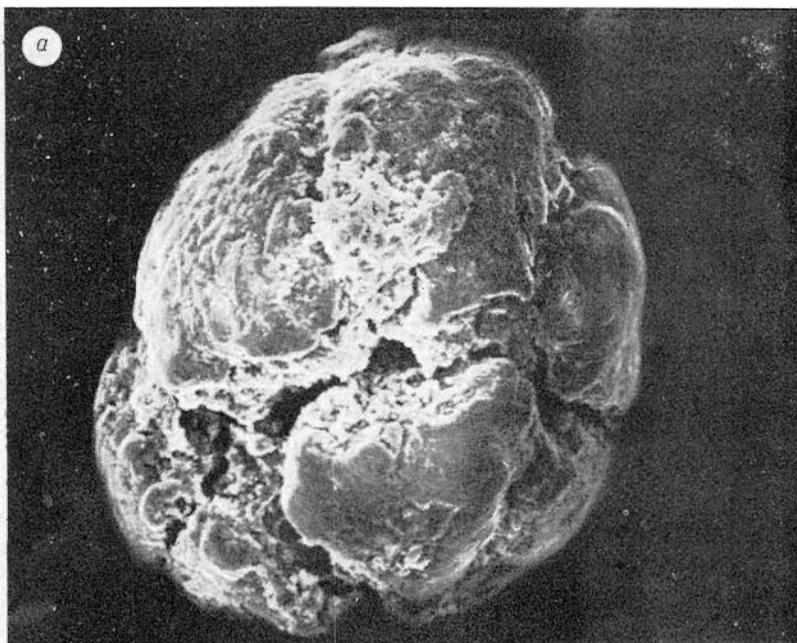


Фото 13. а — зерно лопастной формы с шероховатой поверхностью, с глубокими зубчатыми трещинами; б — зерно овальное с гладкой поверхностью и неглубокой трещиной. Растровый электронный микроскоп. Ув. 50×.



Фото 14. Деталь фото 13а. Ув. а) 5000×; б) 1000×. Тот же растровый микроскоп,

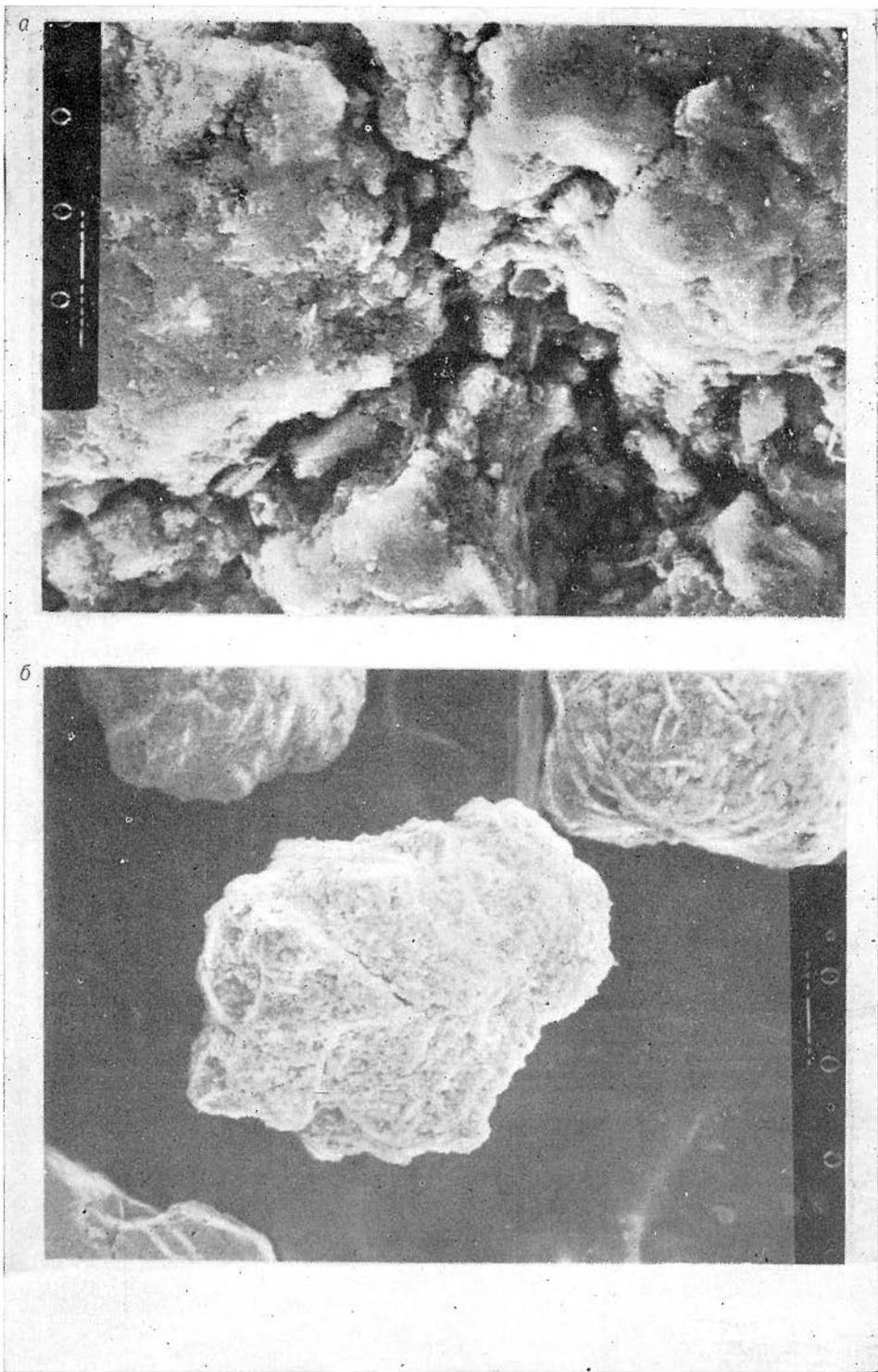


Фото 15. а — трещина с зубчатыми краями и мелкими порами выщелачивания. Измененный глауконит. Ув. 500×. б — угловатое зерно глауконита, ув. 50×. Растровый электронный микроскоп.

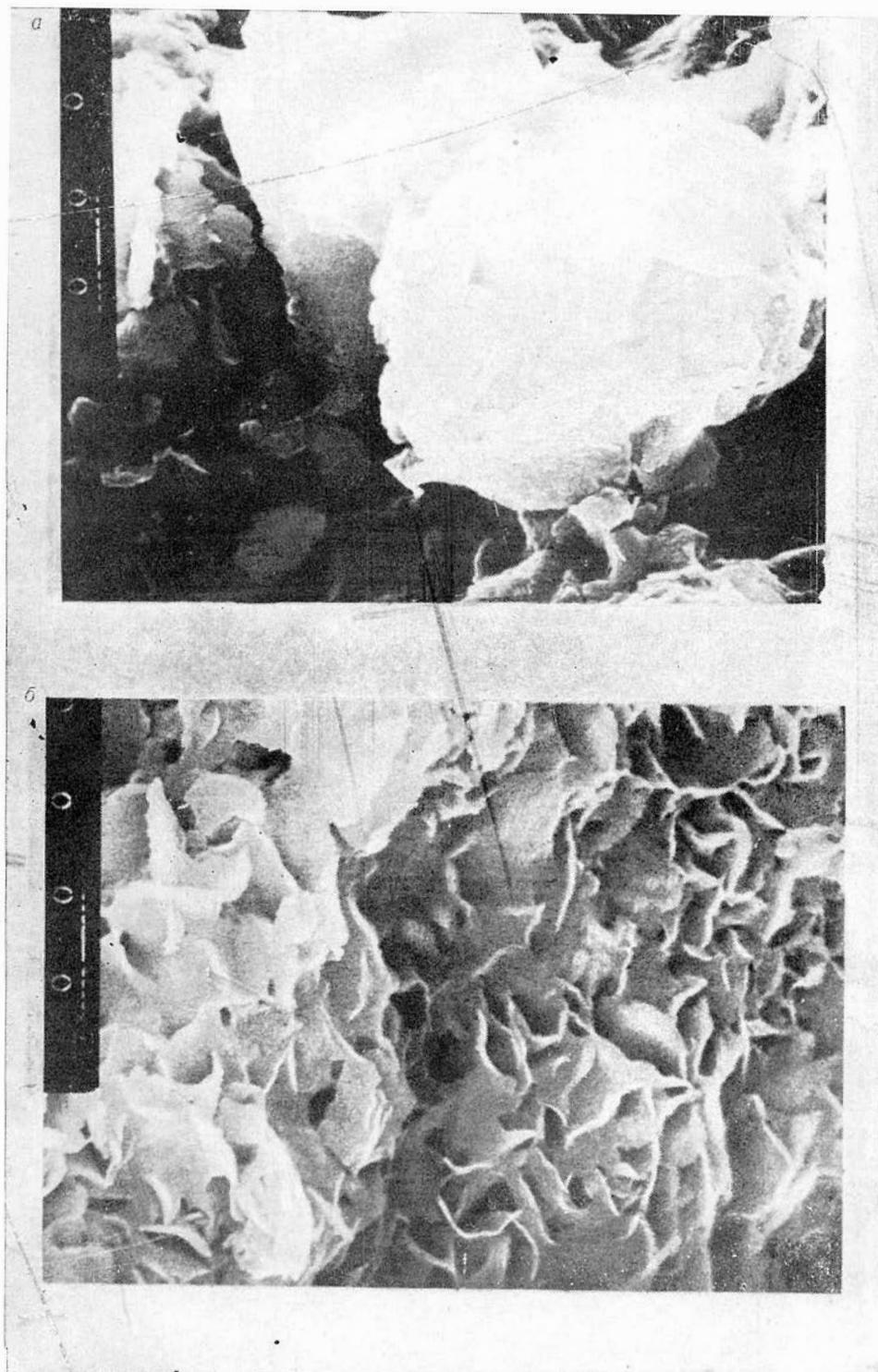


Фото 16. а — «Роза» с глауконитовыми лепестками. б — радиально ориентированные чешуйки на поверхности зерна глауконита. Растровый электронный микроскоп.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Приложение 2

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O+	F	F ₂ =O	H ₂ O—	Сумма
1	Ацзе	49,80	0,05	7,95	18,27	3,48	4,33	0,46	0,10	7,88	0,032	5,68	0,20	0,08	1,52	99,65
2	Я-48-7-9	49,46	0,15	9,37	18,14	3,30	4,15	0,30	0,40	7,74	—	7,13	0,15	0,06	1,12	100,34
3	Я-47-2	50,32	0,22	8,80	14,82	3,71	6,58	0,57	0,06	7,35	—	6,10	0,67	0,28	1,42	100,49
4	Э-3-8	50,17	0,21	9,10	18,33	2,92	3,34	—	0,05	7,66	—	6,00	0,12	0,05	1,5	100,26
5	10/ХII	49,72	0,15	8,76	18,43	2,43	2,73	0,24	0,19	8,20	0,033	6,16	0,12	0,05	1,54	100,33
6	Я-45-14	47,74	0,25	7,13	14,96	5,67	6,67	0,50	0,10	7,36	—	5,86	0,85	0,36	0,94	99,99
7	Бабино	48,76	0,12	10,94	17,09	2,16	4,0	0,46	0,06	8,08	0,039	6,30	0,20	0,08	1,96	99,88
8	Ключи	49,00	0,10	8,00	16,04	2,29	4,26	—	0,07	8,04	0,032	7,5	0,12	0,05	1,48	100,29
9	11/6	47,08	0,32	9,52	16,80	3,47	3,33	—	0,26	7,08	—	5,48	0,18	0,08	2,50	99,90
10	3/12	48,24	0,12	9,09	19,76	2,29	3,41	0,12	0,10	7,48	0,04	5,83	0,14	0,06	1,28	99,75
11	45/20	50,58	0,10	13,81	12,08	2,34	4,36	0,27	0,10	7,82	0,077	6,45	0,60	0,24	1,24	100,61
12	48/20	48,70	0,10	14,84	11,24	2,48	5,06	0,72	0,15	7,65	0,085	6,43	0,65	0,26	1,30	100,36
13	4/20	48,68	0,10	8,17	15,92	2,86	5,37	—	0,13	8,00	0,10	8,06	0,66	0,28	1,22	100,49
14	Ст. 1902	40,74	0,15	4,75	16,52	2,67	5,59	1,42	0,45	7,42	0,02	3,5	0,22	0,09	0,92	99,86
15	Ст. 558	48,15	0,32	6,17	19,94	3,24	5,15	0,17	0,08	7,88	0,025	6,55	0,16	0,06	1,90	100,31
16	Ст. 655	48,75	0,37	4,97	19,25	2,03	5,90	1,73	0,28	9,49	0,047	6,20	0,45	0,19	0,90	99,72
17	Ст. 215	48,35	0,45	5,99	20,52	3,10	4,84	0,39	0,43	6,70	0,02	6,40	0,14	0,06	1,70	99,90
18	Ст. 275	43,84	0,22	4,18	20,95	2,22	4,21	1,72	0,30	5,57	—	8,46	0,15	0,06	2,92	99,60
19	Ст. 274	44,78	0,22	4,57	20,20	2,41	4,60	0,59	0,33	6,40	—	8,64	0,15	0,06	2,36	99,65
20	Ст. 252	46,88	0,30	4,86	25,55	1,78	3,60	0,20	0,33	6,26	—	8,10	0,08	0,03	1,90	99,62
21	Ст. 290	47,25	0,12	2,11	26,61	1,37	4,39	—	0,10	5,20	0,025	5,70	0,087	0,03	5,50	99,67
22	Польский	51,32	0,20	10,83	14,55	2,90	3,25	0,44	0,40	7,34	0,032	5,40	0,1	0,04	2,62	99,58
23	Э-5/3	49,90	0,15	11,62	15,98	4,38	2,53	0,53	0,08	7,26	0,029	5,50	0,12	0,05	1,80	100,13
24	Э-1/1 центр	46,98	0,12	8,52	20,16	2,37	4,42	0,41	0,08	8,00	0,04	6,24	0,13	0,05	1,98	99,60

25	Э-10а/3	50,15	0,35	11,11	13,84	3,09	4,18	0,95	0,05	7,60	0,05	5,56	0,22	0,09	2,04	99,69
26	Э-16/1	46,60	0,12	8,73	22,29	2,01	3,40	1,45	0,05	7,7	0,05	5,26	0,09	0,04	1,84	99,79
27	Я-44-50	49,95	0,12	20,48	7,00	2,15	3,07	0,16	0,08	8,20	0,04	6,30	0,22	0,09	1,70	100,05
28	Б. Патом	48,82	0,05	19,75	7,67	2,16	4,00	0,74	0,05	8,14	0,05	6,24	0,20	0,08	1,78	100,01
29	Я-44-33	50,85	0,12	19,39	5,49	2,74	4,21	0,42	0,05	7,60	0,20	5,60	0,76	0,32	2,00	99,86
30	Э-ХИ-27	50,0	0,16	20,0	7,00	2,15	2,7	0,50	0,06	7,60	0,05	6,3	0,22	0,09	1,86	99,55
31	7118Б	47,36	0,15	15,57	8,66	2,82	5,16	0,58	0,06	6,89	—	6,23	1,06	0,44	1,20	100,45
32	Сосновский загон	47,60	0,12	8,22	10,18	5,41	9,18	1,00	Не отпр.	7,60	0,43	5,95	1,70	0,71	0,95	100,56
33	Я-56-9	45,72	0,22	8,62	11,49	5,26	8,09	0,53	0,10	7,76	0,47	7,21	1,80	0,76	0,76	100,27
34	Ст. 1022, темный	46,65	0,45	5,20	22,93	2,02	4,32	0,58	0,47	7,58	0,036	6,40	0,12	0,05	2,10	99,96
35	Ст. 513, окисленный	41,65	0,45	5,04	20,59	2,81	5,15	—	0,35	6,41	0,03	3,5	—	—	1,80	99,99
36	Ст. 215, темный	46,00	0,45	5,14	22,39	2,66	4,48	0,13	0,16	7,84	0,025	6,20	0,14	0,06	1,90	99,79
37	Ст. 513, темный	47,12	0,32	3,91	22,37	3,24	4,74	—	0,27	8,14	0,03	5,42	—	—	1,70	99,84
38	Ст. 1023	49,15	0,45	5,99	17,83	3,35	90	0,92	0,18	6,94	0,036	6,70	0,24	0,1	1,95	99,70
39	Ст. 1022, светлый	46,10	0,32	5,59	22,03	2,09	4,74	1,29	0,60	6,86	0,036	6,50	0,12	0,05	2,70	99,69
40	Ст. 615	47,68	0,12	6,19	22,49	2,96	4,65	—	0,41	6,94	0,034	6,43	0,14	0,06	1,64	99,74
41	Ст. 1008	48,78	0,45	7,40	18,19	3,92	8,85	0,75	0,44	6,65	0,027	5,75	—	—	2,02	99,77
42	Ст. 620	46,70	0,37	5,59	21,99	2,58	4,82	0,47	0,24	7,80	0,034	7,05	—	—	1,75	99,70
43	Ст. 618	47,20	0,13	6,85	23,11	2,45	4,74	—	0,08	6,77	0,025	6,35	—	—	1,70	99,80
44	Ст. 240	41,25	0,25	3,79	23,83	4,26	5,50	1,95	0,74	4,33	—	8,15	—	—	3,50	99,83
45	Ст. 1897	44,70	0,22	4,45	15,58	3,19	6,04	0,47	0,50	7,68	—	6,44	0,90	0,38	0,76	100,46
46	Ст. 252, светлый	45,65	0,42	4,83	23,95	1,48	3,06	0,72	0,36	5,64	—	6,55	0,087	0,04	3,00	99,85
47	Ст. 243а, черный	45,76	0,32	4,36	22,39	1,41	3,70	0,19	0,30	5,52	—	6,06	—	—	3,84	99,61
48	Ст. 644, черный	49,68	0,12	6,58	17,11	2,60	4,75	0,78	0,08	8,28	—	6,60	—	—	1,34	99,59
49	Ст. 642	48,64	0,12	5,94	17,37	2,75	5,35	0,74	0,08	7,91	0,032	6,94	—	—	2,08	99,55
50	148	47,54	0,92	8,63	19,73	2,46	4,25	0,54	0,06	7,86	0,027	6,06	—	—	1,72	99,51
51	Энгуре	51,44	—	9,87	16,94	2,60	3,67	0,11	0,05	7,54	—	4,84	—	—	2,44	99,52
52	Э-8/3	49,48	0,12	10,99	16,68	1,88	4,25	0,40	0,07	8,24	—	5,32	—	—	2,12	99,65

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₂ =O	H ₂ O ⁻	Сумма
53	7/9ил	47,66	0,05	8,19	19,91	2,75	4,42	0,34	0,08	7,70	—	6,14	0,30	0,013	2,28	99,59
54	55	46,88	3,32	9,48	18,67	1,34	3,50	—	0,14	6,16	0,027	7,16	0,42	0,17	2,42	99,97
55	Исигь	47,52	0,15	7,76	21,54	1,85	4,87	0,15	0,09	7,54	—	5,74	0,37	0,15	1,46	100,33
56	324	49,90	0,24	16,32	7,51	2,16	5,64	0,40	0,10	6,56	0,04	8,40	0,25	0,105	2,00	100,33
57	Я-44-46	42,80	0,17	13,84	8,75	3,81	3,01	—	0,05	5,80	0,15	5,55	0,60	0,23	0,95	99,77
58	Я-46-64	50,38	0,22	7,84	16,64	4,00	6,13	0,10	0,10	7,44	—	5,60	0,67	0,28	0,88	100,08
59	273	32,72	4,20	8,28	12,73	2,22	2,79	0,72	0,27	4,76	—	4,18	0,67	0,28	0,68	99,97
60	1/20	46,66	0,10	11,24	13,81	2,34	5,84	0,28	0,20	7,40	0,091	6,73	0,58	0,24	1,70	100,37
61	4а/20	47,24	0,15	9,88	13,85	2,78	6,20	0,35	0,10	7,38	0,071	7,00	0,48	0,20	1,60	99,54
62	20/20	46,64	0,10	7,13	15,39	3,95	7,16	0,29	0,10	7,02	0,174	5,82	1,20	0,50	1,58	100,51
63	28/20	47,06	0,037	11,55	14,57	3,22	5,67	0,12	0,20	7,63	0,088	7,15	0,65	0,27	1,60	100,4
64	29/20	46,42	0,037	11,04	14,38	2,92	5,70	0,52	0,10	7,90	0,091	7,14	0,6	0,24	1,46	99,59
65	35/20	48,90	0,075	12,42	13,23	2,48	6,36	0,34	0,10	7,36	0,114	6,33	0,65	0,27	1,82	100,72
66	2087	47,92	0,037	6,28	19,21	2,78	4,79	0,65	0,10	7,00	0,07	6,32	—	—	2,04	99,72
67	А-81/4	43,88	1,42	7,31	18,44	4,09	4,56	0,79	0,20	6,90	0,027	6,73	—	—	1,30	99,57
68	405	46,26	0,037	11,04	16,63	3,07	4,18	0,48	0,11	7,21	0,041	6,88	—	—	1,54	100,53
69	1, Паркент	49,82	0,037	4,36	23,43	1,31	3,83	0,23	0,15	5,31	0,031	6,85	0,10	0,04	3,70	99,56
70	4/20	48,18	0,10	8,42	15,95	3,22	6,54	0,47	0,15	7,56	0,091	6,60	0,40	0,16	1,78	100,48
71	22а/Х-67	47,76	1,07	11,19	12,70	2,86	2,83	0,40	0,05	6,80	0,03	5,40	—	—	1,10	99,71
72	25/Х-67	48,05	0,75	15,29	8,56	4,15	4,79	0,73	0,18	5,56	0,03	6,53	0,13	0,05	0,72	99,64
73	23/Х-67	49,46	0,15	12,61	13,86	2,43	3,41	—	0,10	7,24	0,042	7,38	0,13	0,05	1,08	100,34
74	49/Х-67	49,04	1,10	14,18	8,04	3,86	4,26	0,57	0,23	5,06	0,03	6,00	0,12	0,05	0,76	100,54
75	4/8-66	48,52	0,15	9,09	18,24	2,14	4,09	0,22	0,10	6,80	0,042	6,65	0,11	0,05	1,98	100,18
76	24/10-66	47,70	0,90	14,54	10,06	3,86	6,31	—	0,05	4,48	0,03	7,83	0,18	0,07	1,98	100,30

77	1/ХII-67	48,54	0,22	10,04	16,93	2,71	3,92	0,25	0,10	7,20	0,042	7,05	0,14	0,06	1,18	99,71
78	5/ХII-67	49,74	0,12	8,87	19,25	2,14	2,90	0,37	0,13	8,20	0,032	6,75	—	—	1,34	100,31
79	19/7-66	49,38	0,35	13,74	10,66	2,57	4,72	—	0,07	6,80	0,02	8,17	0,062	0,03	1,88	100,01
80	3/ХI-4	44,75	0,12	13,96	12,48	2,69	3,90	0,35	0,24	7,78	0,032	6,41	—	—	1,10	99,87
81	Путилово, братвенник	46,94	0,062	8,94	21,28	1,58	3,15	0,37	0,14	7,24	0,025	5,38	0,09	0,04	2,98	99,66
82	210-98	50,34	0,21	8,83	17,59	2,15	3,63	0,02	0,14	6,48	0,032	7,54	—	—	2,50	100,32
83	51/VI	49,24	0,60	13,56	12,32	3,21	5,57	0,42	0,05	5,86	0,03	6,42	—	—	1,48	99,63
84	3/IV	51,60	0,12	11,67	11,98	3,07	4,52	0,17	0,05	7,78	0,158	6,62	—	—	1,66	99,61
85	0/VI	47,60	0,12	7,98	20,08	1,48	4,90	0,40	0,04	7,01	0,031	5,56	0,21	0,09	1,66	99,61
86	31/III	45,85	0,30	8,42	20,85	1,77	5,69	0,19	0,04	6,93	0,04	6,33	—	—	1,38	99,57
87	3/III	47,85	0,30	8,32	20,75	1,44	4,29	0,84	0,04	7,75	0,042	5,76	—	—	1,66	100,40
88	8/II	48,40	0,126	8,56	18,03	2,20	3,91	0,40	0,04	6,88	0,028	5,0	—	—	1,54	99,57
89	8/V	45,84	0,15	7,91	21,40	1,98	4,60	0,73	0,04	6,98	0,042	7,08	—	—	1,10	99,58
90	74	49,90	0,063	24,80	2,99	2,20	3,07	0,15	0,30	7,78	0,04	6,54	—	—	1,54	99,89
91	III-10	44,96	1,26	15,70	9,02	6,39	9,06	0,13	0,04	3,28	0,028	7,10	—	—	1,10	99,83
92	20/9мл	50,15	0,36	12,62	12,38	3,07	5,12	—	0,12	5,98	0,028	6,54	0,16	0,07	1,18	100,38
93	4107	49,20	0,13	11,71	15,71	4,82	3,29	0,09	0,06	6,82	0,029	5,68	—	—	1,86	99,61
94	4090	49,28	0,13	11,14	16,50	4,70	3,04	0,12	0,06	7,72	0,029	5,34	—	—	1,70	99,93
95	Ст. 548	46,85	0,20	3,18	23,53	2,16	5,50	—	0,20	7,60	0,038	7,45	—	—	1,45	100,02
96	28/169	47,68	0,05	11,08	11,07	4,32	7,42	0,06	0,10	7,34	0,103	7,24	—	—	2,32	99,72
97	Э-3/4	47,28	0,05	9,33	16,80	3,48	3,62	0,01	0,10	7,86	0,032	7,31	0,18	0,07	1,72	99,68
98	Э-14/4	47,44	He нпр.	8,23	21,86	2,04	3,19	0,44	0,10	7,60	0,032	5,08	0,087	0,04	3,16	100,70
99	13/9мл	47,50	0,12	9,79	17,83	2,04	4,50	0,40	0,10	7,36	0,038	6,50	0,27	0,11	1,74	99,68
100	101	47,60	0,27	17,94	7,11	2,52	5,66	0,24	0,10	8,44	0,080	6,34	1,06	0,44	1,40	99,88
101	3111	48,98	0,05	10,80	15,47	1,34	6,00	0,69	0,08	8,24	0,036	5,40	0,57	0,24	2,42	99,79
102	Э-9/12а	46,38	0,05	9,60	19,82	1,58	3,85	0,58	0,08	7,46	0,036	6,32	0,13	0,05	3,86	99,73
103	38/169	49,20	0,12	5,78	20,04	2,04	4,58	0,72	He нпр.	7,36	0,044	6,20	—	—	1,30	99,86
104	Э-7/4	49,76	0,27	12,43	14,42	1,74	3,75	0,0	0,08	8,04	0,036	6,36	0,16	0,07	2,58	100,39

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₂ =O	H ₂ O ⁻	Сумма
105	Я-38-30	52,05	0,20	7,51	15,79	4,72	4,98		0,05	7,00	0,085	3,75	0,34	0,14	3,45	100,51
106	3-1-19, слюда	45,85	0,60	15,02	11,37	1,18	4,74	0,11	0,1	7,60	0,09	5,35	—	—	0,90	99,67
107	3-1-19	46,25	0,42	13,74	10,24	3,33	4,13	0,10	0,10	7,36	0,09	5,71	—	—	1,25	100,14
108	Я-36-30	44,33	He	4,90	23,27	2,50	6,02	0,31	0,05	6,40	0,20	6,08	0,59	0,22	2,25	100,36
109	XVI, д. Крестовая	48,75	0,17	6,55	17,72	3,50	4,88	—	0,025	7,40	0,18	6,15	0,40	0,16	1,40	100,37
110	Я-49-19	51,65	0,42	12,26	11,68	3,05	4,66	—	0,10	6,20	0,04	5,60	0,20	0,08	1,60	99,59
111	Я-53-14	48,30	0,12	9,30	16,38	2,59	3,95	0,00	0,06	6,60	0,025	5,70	0,137	0,06	3,10	99,77
112	Я-38-31	49,65	0,42	11,63	12,10	3,81	4,72	0,00	0,06	6,00	0,04	6,45	0,25	0,10	1,75	100,11
113	Я-38-11	50,15	0,12	6,85	17,69	3,35	5,13	0,54	0,06	7,00	0,073	5,50	0,175	0,05	1,80	99,69
114	3-XI-27	47,90	0,17	7,40	21,02	3,05	4,20	0	0,06	7,20	0,05	6,75	0,24	0,10	1,25	100,66
115	Э-1-6	43,95	0,17	11,30	13,16	2,13	2,69	0	0,025	7,10	0,025	5,00	0,65	0,27	1,80	100,00
116	Э-10	49,00	0,20	11,30	16,30	1,67	3,57	0,14	0,025	7,00	0,038	6,75	0,16	0,07	2,05	99,63
117	Э-1/5	42,55	0,12	9,95	13,26	4,57	3,47	0,24	0,05	6,70	0,05	6,20	0,65	0,27	1,60	100,37
118	Э-4/2	51,88	0,17	9,04	17,23	3,36	3,53	0,52	0,04	8,59	—	5,56	—	—	Сухое	100,00
119	Э-4/2а	51,88	0,15	9,08	17,49	3,65	3,44	0,41	0,04	8,67	—	4,92	—	—	»	100,00
120	Э-4/2В	52,54	0,21	11,40	14,70	2,41	3,85	0,23	0,04	8,52	—	5,52	—	—	»	100,00
121	Э-4/2Г	52,08	0,17	11,12	14,80	3,35	3,83	0,26	0,05	7,95	—	6,07	—	—	»	100,00
122	Э-3/2а	52,10	0,12	11,22	14,94	3,36	3,64	0,18	0,05	8,23	—	5,44	0,063	0,06	»	100,06
123	Э-3/5	48,95	0,12	9,57	19,05	3,51	3,24	0,37	0,06	8,60	—	5,66	0,13	0,05	»	100,05
124	Э-3/7	50,50	1,78	9,09	18,78	2,60	3,04	0,30	0,06	7,00	—	5,83	—	—	»	100,00
125	Э-3/3а	52,53	0,19	11,32	14,07	3,14	3,73	0,33	0,06	8,67	—	5,54	—	—	»	100,00
126	Э-3/1	51,01	0,12	9,78	16,27	3,80	3,44	0,17	0,05	7,87	—	6,81	—	—	»	100,00
127	Э-1/3	48,70	0,18	9,41	21,29	2,19	2,83	0,46	0,07	8,32	—	5,84	0,11	0,05	»	100,05
128	Э-3-1а	51,94	0,15	9,78	15,78	3,80	3,74	0,20	0,06	8,30	—	5,83	0,17	0,06	»	100,06

129	Э-2/1д	52,93	0,19	10,70	15,01	3,51	3,83	0,23	0,05	8,23	—	4,73	0,18	0,07	»	100,08
130	Э-6/1	52,38	0,18	12,12	14,29	2,04	3,95	0	0,05	8,44	—	5,77	—	—	»	100,00
131	Э-7/2	52,09	0,18	10,51	16,11	2,04	3,95	0,52	0,05	8,15	—	6,32	—	—	»	100,00
132	Э-7/26	52,25	0,24	11,58	15,28	1,75	4,05	0,24	0,05	8,44	—	6,05	—	—	»	100,00
133	Э-7/4	51,30	0,35	12,31	14,80	1,75	4,05	0,06	0,05	8,59	—	5,84	0,16	0,07	»	100,08
134	Э-8/2	52,81	0,24	12,51	13,84	1,75	4,05	0,13	0,05	8,00	—	5,34	0,21	0,09	»	100,09
135	Э-8/2а	52,00	0,12	9,78	16,02	3,21	4,05	0,13	0,05	8,15	—	6,20	0,15	0,06	»	100,06
136	Э-8/26	52,96	0,14	11,18	14,19	2,63	4,14	0,47	0,05	8,00	—	5,80	0,18	0,07	»	100,08
137	Алексеевский загон	41,46	0,00	5,48	12,25	5,33	9,04	0,07	0,05	7,60	0,32	7,20	1,92	0,81	1,00	100,69
138	Светлогорские горы, бар- чаские слон «барча»	56,02	0,43	17,82	1,14	2,79	5,21	0,52	—	9,17	—	5,03	—	—	1,51	100,63
139	Ступи	49,32	0,22	9,83	17,36	3,09	3,83	0,02	0,20	7,20	0,05	5,29	0,11	0,04	1,96	100,46
140	6425/21	47,02	0,12	8,41	19,59	2,63	3,82	—	0,05	7,7	0,05	4,10	—	—	1,40	99,86
141	Пилгено	50,14	0,35	11,11	14,34	3,09	4,18	—	0,45	7,60	0,05	5,22	0,27	0,10	1,58	100,09
142	Э-10а/1	49,28	0,22	12,49	12,45	2,32	4,02	0,69	0,05	7,40	0,045	5,40	0,17	0,07	2,10	100,19
143	Тихоокеанский	47,24	0,37	6,11	23,85	2,16	3,66	0,36	0,75	6,00	0,035	4,96	0,057	0,02	3,24	99,68
144	Общ. 1	45,20	0,25	7,92	21,43	2,34	3,66	0,36	0,05	5,75	0,035	4,94	0,092	0,04	3,66	100,20
145	Уволга I	50,08	0,31	16,89	11,42	2,47	3,57	—	0,05	5,45	0,05	6,34	0,40	0,16	1,76	99,57
146	Уволга II	51,22	0,41	17,01	11,07	2,32	2,70	0,24	0,15	5,10	0,05	7,00	0,35	0,14	1,40	100,31
147	3-ХII-27	50,68	0,17	20,49	6,92	2,63	2,96	0,31	0,05	8,30	0,04	5,86	0,16	0,07	1,34	100,12
148	Я-43-19	50,50	0,25	14,82	5,37	2,47	6,58	0,53	0,05	7,40	0,115	6,17	0,68	0,28	1,18	100,40
149	153/4-68	45,58	0,37	12,99	8,47	2,63	5,26	0,77	0,05	5,85	0,095	6,20	0,68	0,28	1,24	99,65
150	132/8-68	51,86	0,21	9,74	8,63	4,95	7,66	0,71	0,05	6,70	0,295	4,46	1,60	0,67	1,44	99,83
151	822	34,02	0,37	7,00	11,92	1,08	4,62	0,68	0,30	5,15	0,08	3,50	1,32	0,55	0,90	99,64
152	819	45,46	0,31	11,24	4,50	1,54	5,87	0,12	0,15	5,75	0,245	3,30	0,06	0,02	1,90	99,87
153	70/2	46,44	0,31	15,01	10,07	10,68	3,51	—	0,20	4,90	0,05	5,90	0,13	0,05	1,30	100,30
154	5, Канл.	42,55	0,52	11,10	18,25	2,85	3,02	0,51	0,15	3,90	0,025	6,35	0,062	0,03	6,95	99,73
155	12, Канл.	41,75	0,42	14,58	17,67	3,05	2,63	0,70	0,16	3,90	0,025	7,52	0,075	0,03	6,55	99,99
156	33-2	45,55	0,52	15,74	11,27	3,43	3,49	0,12	0,35	4,70	0,038	6,05	0,087	0,04	5,65	99,64

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₁ =OH ₂ O ⁻	Сумма
157	10, Капл.	39,55	0,75	13,57	18,46	3,81	2,81	—	0,14	3,15	0,025	9,10	0,05	0,02	99,64
158	33-7	46,90	0,42	15,43	11,65	2,59	3,86	—	0,30	4,70	—	6,85	0,10	0,04	100,22
159	33-6а	48,66	0,55	14,66	10,52	4,45	3,47	—	0,70	3,25	—	7,32	0,093	0,04	99,71
160	33-6	49,15	0,40	14,10	9,53	4,94	3,54	—	0,70	3,40	0,04	7,10	0,106	0,04	100,15
161	4620	38,60	0,87	14,38	19,14	4,27	2,47	—	0,44	2,80	0,02	7,71	0,067	0,03	100,01
162	1055	37,05	0,27	8,34	22,30	4,61	7,50	—	0,56	2,98	0,038	9,08	—	—	99,84
163	671, с. Цудгар	48,78	0,21	11,21	16,21	3,22	3,80	2,7	0,47	6,67	—	5,2	—	—	100,44
164	12, с. Ханагчай	50,20	0,47	14,06	13,78	1,42	3,60	2,04	0,32	7,10	—	6,1	—	—	99,62
165 ^а	32, с. Араханы	52,10	0,56	11,92	15,78	3,02	4,10	0,74	0,32	5,75	—	5,45	—	—	100,46
165 ^б	55/65, с. Иха	62,32	0,56	9,34	4,55	7,55	1,69	3,00	1,32	4,10	—	4,86	—	—	99,71
165	30, с. Араханы	54,66	0,57	15,09	10,52	2,88	3,13	0,64	1,02	5,30	—	5,2	—	—	99,54
166	113, Дузлак, скв. 18	52,50	0,51	13,10	12,68	3,32	2,08	1,92	0,88	6,10	—	5,5	—	—	99,20
167	96, Ботлих	50,56	0,66	9,91	18,34	3,08	2,68	0,37	0,88	6,60	—	5,24	—	—	98,83
168	93, с. Зубутль	50,42	0,54	14,78	14,42	3,04	2,83	0,79	0,58	5,30	—	5,70	—	—	98,57
169	98, с. Чирката	50,00	0,99	10,07	19,99	2,20	2,85	0,93	0,48	6,20	—	5,36	—	—	99,84
170	42, Харахи	40,14	0,56	9,06	10,07	2,43	3,36	14,0	1,00	4,50	—	14,20	—	—	100,06
171	4, с. Касумтонт	50,55	0,44	8,25	19,72	1,84	3,70	2,27	0,23	5,81	—	5,4	—	—	98,89
172	То же	49,45	0,43	6,57	20,76	2,00	3,77	2,75	0,14	6,90	—	5,5	—	—	98,85
173	»	47,70	0,43	9,63	19,25	1,76	4,00	4,20	0,40	6,77	—	5,2	—	—	99,67
174	14, р. Уллучай	49,06	0,23	4,72	19,16	2,28	5,63	3,88	0,08	7,81	—	5,9	—	—	99,17
175	14, с. Акуша	47,49	0,08	11,08	17,58	2,91	3,77	1,66	0,41	6,32	—	5,82	—	—	100,18
175 ^а	Кызыл-Кум, б/п	44	—	11,0	21,60	—	5,60	—	—	11,2	—	6,18	—	—	94,58
176	Скв. 4392, гл. 43—45 м	49,66	0,12	6,91	24,08	1,98	5,0	0,17	0,29	7,76	—	5,59	—	—	100,15
177	Скв. 4400, гл. 57,5	50,55	0,14	6,48	18,95	2,73	4,83	0,42	0,23	8,14	—	6,17	—	—	100,07

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	Fe ₂ O	H ₂ O ⁻	Сумма
197	325	41,43	—	19,50	5,88	1,16	3,27	1,55	0,22	2,52	—	5,02	—	—	Сухое	99,72
198	Смолферополь	50,14	0,13	7,31	16,98	2,69	4,19	1,48	0,18	7,16	—	5,80	+	—	2,50	99,48
199	с. Курское	47,25	0,15	10,52	16,48	4,13	2,50	1,12	0,39	7,20	—	5,92	—	—	4,00	100,13
200	г. Кубалач	46,45	0,36	15,89	11,66	1,53	4,24	1,90	0,31	4,77	—	8,35	—	—	4,80	100,45
201	Рязанская губерния	53,20	—	9,89	14,11	3,41	2,60	0,38	0,33	8,52	—	6,04	—	—	Сухое	99,17
202	р. Ирша, с. Пинязевичи	46,90	0,17	6,20	21,45	3,16	4,20	0,70	0,76	7,25	—	6,32	—	—	2,60	100,27
203	г. Малин	47,60	0,19	6,87	21,82	3,02	3,91	0,70	0,93	6,54	—	6,18	—	—	2,74	100,52
204	Лопатинское месторождение	47,21	—	10,37	19,00	3,12	2,71	—	0,23	7,00	—	6,56	—	—	3,80	100,00
205	То же	49,70	—	10,81	17,44	2,28	3,20	—	0,36	6,93	—	6,00	—	—	3,28	100,00
206	г. Саратов	52,07	—	1,39	22,20	2,61	5,00	—	0,38	8,10	—	5,25	—	—	3,00	100,00
207	Один из районов Севера	44,42	0,94	17,41	5,60	13,29	2,61	1,70	0,042	4,42	—	8,25	—	—	Сухое	99,07
207 ^а	Неоглауконит	46,01	He	12,25	16,15	He	2,07	0,62	0,30	3,36	—	11,81	—	—	He	106,10
208	Маарду, ЭССР	50,0	опр.	15,63	11,97	опр.	4,09	0,79	0,13	8,07	—	4,85	—	—	опр.	100,54
209	Москвва, Ленинские горы	46,60	0,15	12,51	19,20	2,28	3,05	0,42	0,10	5,45	—	4,98	—	—	1,36	100,84
210	р. Лаба, Северный Кавказ	48,76	0,17	11,11	17,32	1,27	3,44	1,47	0,25	4,85	—	3,26	—	—	4,04	98,77
211	Олонекское подпятие	53,65	0,34	14,78	10,63	3,93	2,82	—	0,20	7,46	—	4,47	—	—	6,86	99,75
212	То же	51,99	0,33	14,33	10,31	3,81	2,74	—	0,20	7,23	—	4,47	—	—	1,47	99,54
213	Скв. Нида, гл. 163 м	48,58	0,33	6,06	21,20	1,97	2,84	0,96	0,08	5,10	—	5,15	—	—	He	99,69
214	Скв. Перлол, гл. 159,3 м	49,27	0,50	11,00	13,11	2,09	3,99	0,83	0,08	6,48	—	5,75	—	—	5,66	100,66
215	Скв. Тауленце, гл. 163 м	54,68	He	8,13	15,68	2,43	3,14	—	0,33	5,87	—	6,52	—	—	0,20	98,03
215 ^а	Скв. Жальгирей, гл. 122 м	47,70	»	7,40	17,72	2,47	3,05	—	0,21	3,91	—	7,22	—	—	He	88,71

215 ^б	Скв. Нида, гл. 122, 50 м	47,10	He опр.	7,75	15,70	2,33	3,29	—	0,46	6,17	7,44	0,31	0,13	He опр.	90,40
216	Скв. Поддубное, гл. 252 м	55,12	0,28	6,98	16,47	2,12	2,34	1,03	0,24	5,20	3,65	—	—	4,27	99,77
217	Скв. Таученис, гл. 165 м	47,48	0,54	9,43	15,09	2,23	3,35	1,25	0,49	5,00	5,74	—	—	6,97	99,61
218	р. Тьм, скв. 10-К, обр. 14	46,38	0,05	9,56	22,16	2,15	2,80	0,75	0,48	3,89	6,12	—	—	5,11	99,96
219	р. Тьм, скв. 10-К, обр. 16	44,64	2,10	11,55	19,84	3,16	2,77	1,34	0,51	3,97	5,39	—	—	4,57	100,40
220	р. Чузис, скв. 4-К	50,82	0,09	10,51	15,29	3,66	2,97	0,62	0,78	3,97	6,15	—	—	4,37	100,51
221	Бакчарская площадь, скв. 1-К	49,46	0,23	9,12	20,83	2,88	2,63	1,40	0,19	3,95	6,22	—	—	3,02	99,98
222	Тироль, Monte Baldo	54,84	0,10	1,22	19,16	4,39	5,34	0,24	0,82	9,75	3,77	—	—	Сухое	99,91
223	Ленинградская обл., д. Го- стилово	49,36	0,28	9,48	18,55	1,62	3,42	0,04	2,86	5,26	9,88	—	—	—	100,75
224	р. Подкаменная Тунгуска, Гурьевское месторожде- ние	49,99	—	15,50	15,20	1,98	2,54	—	0,35	6,40	6,99	—	—	—	98,95
225	Одесская обл., хутор Весе- лыц	47,80	—	16,20	13,26	2,45	5,1	—	0,013	8,10	4,48	—	—	2,60	100,03
226	р. Днестр, с. Миньковцы	50,0	—	9,41	19,4	1,8	3,62	—	0,01	5,56	5,18	—	—	6,70	99,95
227	Крым, скв. 301, гл. 640 м	47,20	0,16	7,50	17,63	2,68	3,82	0,93	0,84	7,80	5,09	—	—	2,52	97,96
228	Волянь, р. Горынь	52,58	0,15	6,77	20,07	5,33	6,22	0,91	—	3,33	6,75	—	—	—	100,16
229	КМА, Лебедянский уч., II проба	46,73	0,81	15,07	15,75	0,85	2,70	1,32	0,84	1,12	9,42	—	—	—	100,29
230	То же, I проба	47,28	0,78	15,05	15,95	0,85	2,50	1,36	0,90	1,07	9,20	—	—	—	100,80
231	КМА, Коробковсклй уч., II проба	48,65	0,71	14,97	17,71	1,05	2,38	1,48	1,12	2,29	5,74	—	—	—	99,11
232	КМА, Коробковсклй уч., I проба	48,84	0,69	14,50	18,11	1,05	2,50	1,60	1,12	2,29	5,62	—	—	—	99,30
232 ^а	Новая Улица, р. Калос	52,82	—	0,85	25,32	0,11	4,22	1,95	0,34	6,02	5,7	—	—	6,72	104,05
232 ^б	Румяния, долина Красна(а)	48,00	—	8,13	22,81	2,79	3,43	2,62	2,14	3,86	3,70	—	—	4,26	101,74
233	Румяния, долина Красна(б)	48,12	—	7,50	18,87	3,59	6,70	0,55	0,13	7,45	4,20	—	—	3,30	100,41
234	Румяния, Холм Взузип	49,31	—	4,91	22,30	3,31	2,79	2,00	3,10	3,07	3,78	—	—	4,62	99,69

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Ni ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₂ =O	H ₂ O ⁻	Сумма
235	Румыния, Холм Рунгурь (а)	49,31	—	4,91	22,80	3,31	2,79	2,41	3,00	3,07	—	3,78	—	—	4,62	100,00
236	Румыния, Холм Рунгурь(б)	48,00	—	7,26	20,33	3,52	5,20	0,48	0,13	7,10	—	4,70	—	—	3,01	99,73
237	Румыния, долина Теляжен	47,14	—	6,82	19,58	3,91	5,90	0,62	0,28	7,21	—	3,81	—	—	3,57	99,50
238	Румыния, долина Добресл	49,98	0,01	7,95	15,95	4,10	3,88	2,87	2,87	3,14	—	3,88	—	—	5,12	100,04
239	р. Днепр, Правый берег	52,10	—	1,60	29,20	He	4,20	0,30	0,40	4,60	—	5,60	—	—	2,10	100,10
240	То же	50,10	—	14,50	17,40	опр.	4,10	0,50	0,20	4,10	—	5,60	—	—	3,90	100,30
241	с. Ючерейки, Днепропетровская обл.	54,42	0,09	1,16	23,20	0,68	3,40	1,21	0,08	4,83	—	4,20	—	—	Сухое	100,07
242	Там же	52,44	0,09	3,13	21,45	0,99	2,93	1,85	0,03	4,79	—	5,30	—	—	»	100,04
243	5ф/11, МССР	49,70	—	18,75	7,94	0,64	3,58	2,50	0	2,90	—	6,50	—	—	7,28	99,82
243 ^a	10к/3, МССР	52,87	—	17,08	10,16	0,50	3,47	1,71	0,24	3,31	—	5,59	—	—	6,62	101,58
244	86, с. Цебеляда, ГССР	50,36	0,26	6,06	16,24	4,02	5,90	0,11	0,20	8,80	—	5,08	—	—	2,16	100,23
245	101, с. Агви, ГССР	49,06	0,12	7,41	17,06	4,38	4,16	0	—	9,60	—	5,14	—	—	2,17	100,39
246	31, р. Цкалцигела, окр. Кутаиси	46,08	0,49	8,69	13,80	2,59	4,10	0,45	0,24	6,00	—	5,13	—	—	4,91	100,11
247	32, р. Цкалцигела.	45,35	0,34	8,17	14,91	1,76	3,96	0,60	0,16	6,00	—	4,72	—	—	4,45	100,14
248	111, с. Чумагелги, ГССР	47,32	0,20	8,85	17,32	2,02	3,44	0,23	0,12	7,04	—	5,65	—	—	6,76	100,25
249	1, с. Гумбра, ГССР	49,00	0,62	11,68	14,09	1,23	3,91	0,79	0,60	4,50	—	6,21	—	—	5,80	100,26
250	42, с. Харагоули, ГССР	47,80	0,33	9,50	13,66	1,73	4,18	0,27	0,20	5,20	—	5,14	—	—	7,55	100,23
251	49, с. Челпателе, ГССР	45,10	0,57	11,45	14,71	1,21	4,03	0,28	0,28	4,30	—	7,60	—	—	8,79	100,19
252	64, с. Гвиара, ГССР	49,44	0,65	18,51	5,89	1,02	4,33	0,51	0,24	4,80	—	6,46	—	—	7,39	100,20
253	75, с. Шкмерц, ГССР	46,56	0,59	16,36	8,51	2,09	4,61	1,07	0,40	5,00	—	5,67	—	—	7,82	100,17
254	Б/н	46,38	—	10,23	20,37	1,64	2,61	0,34	0,32	6,36	—	5,76	—	—	Сухое	99,97
255	»	45,42	—	11,48	18,89	2,04	2,27	0,34	0,17	7,11	—	5,19	—	—	»	100,26

256	»	46,03	0,01	10,09	20,08	1,98	3,12	0,91	0,45	5,82	—	—	—	—	—	—	»	100,11
257	Алтыгадча, АзССР	46,40	—	18,72	13,86	—	2,00	5,63	0,70	3,09	—	—	—	—	—	—	»	100,57
258	Ружанка, Центр, Судеги	49,88	0,16	9,04	15,70	3,65	4,34	0,36	0,31	7,50	—	—	—	—	—	—	»	99,71
259	Гора Лысяя, г. Саратов	50,49	—	5,92	21,31	Сл.	2,37	0,84	2,00	5,52	—	—	—	—	—	—	»	99,65
260	То же	50,50	—	6,42	20,73	»	3,10	0,83	1,97	4,89	—	—	—	—	—	—	»	100,04
261	»	50,26	—	6,01	20,85	»	2,26	0,61	2,67	4,41	—	—	—	—	—	—	»	100,05
262	»	50,38	—	6,95	20,46	»	3,55	0,94	1,87	4,91	—	—	—	—	—	—	»	100,27
263	Обр. I, гора Лысяя	51,58	—	6,38	21,31	»	2,91	0	2,18	5,04	—	—	—	—	—	—	»	100,00
264	Обр. II, гора Лысяя, Саратов	49,39	—	6,10	18,33	2,02	3,74	1,29	1,33	4,98	—	—	—	—	—	—	»	99,73
265	Егорьевск	44,46	—	10,52	20,19	1,45	2,31	0,81	1,38	4,85	—	—	—	—	—	—	»	99,53
266	Гора Дурман	48,80	—	7,86	18,00	2,43	1,77	0,51	1,33	5,55	—	—	—	—	—	—	»	99,76
267	г. Саратов	48,95	—	7,56	23,42	Сл.	2,96	0,56	0,97	9,53	—	—	—	—	—	—	»	100,57
267 ^а	Урал, Новозылинский р-н	50,31	0,96	15,65	10,58	4,89	3,65	1,42	4,09	4,09	—	—	—	—	—	—	»	104,56
268	Иджеванский хребет	49,95	0,22	12,82	14,29	2,53	3,84	1,24	—	7,50	—	—	—	—	—	—	»	99,91
269	Гора Ильхидлаг, АзССР	46,95	—	9,28	23,30	—	3,55	0,64	0,40	5,50	—	—	—	—	—	—	»	99,51
270	Гора Сколе, Ямненские пес- чанки	49,09	0,21	18,17	6,42	2,56	3,10	1,03	0,23	5,62	—	—	—	—	—	—	»	99,90
271	Скв. Любень Великий	51,04	0,09	6,51	15,81	3,74	5,55	—	—	6,46	—	—	—	—	—	—	»	99,90
272	То же	50,98	0,42	4,98	17,42	4,09	5,25	—	—	6,47	—	—	—	—	—	—	»	99,83
273	9/305с	47,18	0,22	6,05	21,44	2,36	3,45	—	0,23	4,25	He	0,36	0,21	—	—	—	»	100,28
274	6/281	45,84	—	5,65	20,80	3,39	3,30	—	0,15	5,81	—	—	—	—	—	—	»	98,38
274 ^а	Подолля	49,79	0,37	8,84	16,22	1,49	4,08	—	—	5,94	—	—	—	—	—	—	»	—
275	17, Кызыл-Сай	50,51	—	6,70	18,50	0,92	2,17	0,91	2,80	5,03	—	—	—	—	—	—	»	99,04
276	163, Кызыл-Сай	50,95	—	6,56	19,56	0,70	0,69	1,92	2,45	5,99	—	—	—	—	—	—	»	99,86
277	10, Кызыл-Сай	54,26	—	4,50	18,01	0,85	1,64	1,46	2,10	5,41	—	—	—	—	—	—	»	99,70
278	р. Белая, Северный Камказ	50,83	—	7,69	23,01	1,10	0,50	—	1,17	2,71	—	—	—	—	—	—	»	100,02
279	80, р. Кача, Крым	49,02	0,22	5,31	22,83	2,45	4,28	—	0,03	7,59	—	—	—	—	—	—	»	100,06
280	108, Крым	50,30	0,20	7,29	19,0	2,70	4,60	—	0,07	7,53	—	—	—	—	—	—	»	100,45

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₂ O	H ₂ O ⁻	Сумма
281	88, Крым	49,78	0,23	7,43	18,70	2,59	4,46	1,00	0,16	7,40	—	5,76	—	—	2,25	99,90
282	23, Крым	49,30	0,12	5,40	19,0	3,47	4,57	0,30	0,07	7,95	—	7,28	—	—	1,19	99,73
283	123, Крым	49,62	0,15	7,47	19,86	1,54	4,92	0,46	—	7,43	—	7,20	—	—	1,44	100,16
284	121, Крым	50,35	0,12	5,99	20,44	1,73	4,73	0	0,11	7,62	—	6,26	—	—	2,39	99,79
285	120, Крым	51,20	0,13	5,20	20,84	1,73	5,11	—	0,41	7,60	—	5,66	—	—	2,31	99,93
286	397-1, Крым	52,87	0,28	7,20	17,80	0,86	4,42	1,15	0,07	5,60	—	5,47	—	—	3,68	99,46
287	151, Крым	49,76	0,15	7,48	19,09	1,59	4,42	0,40	—	7,53	—	8,02	—	—	2,25	100,75
288	254, Крым	50,06	0,17	6,62	18,51	1,66	5,16	0,35	0,62	7,35	—	8,31	—	—	1,52	100,48
289	448, Крым	50,34	0,12	6,51	19,01	2,33	4,08	0,50	—	7,23	—	8,15	—	—	2,08	99,40
290	Русская платформа	46,05	0,18	13,25	16,09	1,47	2,68	0,5	0,65	5,66	—	6,45	—	—	2,23	99,78
291	Скв. 10, обр. 401, Бакчар	44,76	0,20	9,99	22,47	2,65	2,82	0,50	—	6,77	—	6,53	—	—	2,60	99,60
292	Скв. 54, обр. 567, Бакчар	50,32	0,21	7,21	20,46	2,47	2,46	1,60	—	4,02	—	6,03	—	—	5,28	100,25
293	47, Болгария, р-н г. Братца	50,00	0,20	5,29	19,12	4,29	3,76	—	0,62	7,55	—	5,73	—	—	3,85	100,41
294	53, Болгария, р-н г. Братца	50,00	0,12	4,44	18,84	4,65	3,86	—	0,45	7,95	—	5,78	—	—	3,83	99,66
295	Там же	50,40	0,18	4,94	19,59	4,31	2,24	—	0,53	8,96	—	5,67	—	—	3,92	100,49
296	»	48,40	0,17	5,85	18,73	5,44	3,04	—	0,21	8,54	—	6,28	—	—	3,78	100,60
297	»	47,78	0,18	6,54	19,87	4,60	2,75	0,06	0,36	8,39	—	5,89	—	—	2,94	99,36
298	»	48,12	0,21	9,18	17,74	4,72	3,53	—	0,19	8,50	—	5,43	—	—	2,56	100,21
299	Болгария, Гилчинрах	48,80	0,12	14,64	11,90	2,80	3,62	0,70	0,60	8,20	—	5,52	—	—	3,49	100,39
300	Израиль	46,52	—	4,61	24,76	2,02	4,65	0,41	0,19	7,65	—	5,83	—	—	3,20	100,02
301	Там же	47,17	0,12	7,95	24,82	1,31	4,42	0,02	0,57	6,99	—	6,01	—	—	2,14	102,50
302	»	47,28	0,14	6,70	25,19	1,18	4,03	0,71	0,13	7,89	—	5,28	—	—	2,34	101,61
303	»	47,03	0,12	6,12	24,49	1,66	4,23	0	0,61	7,90	—	5,03	—	—	3,28	101,14
304	»	43,45	0,26	8,22	28,80	0,96	2,92	0,14	0,68	6,42	—	6,07	—	—	4,25	102,40

305	»	45,56	—	5,53	27,07	0,66	4,43	0,37	0,31	7,89	—	6,23	—	3,50	101,08
306	350, Венгрия	49,19	—	5,65	18,03	4,67	4,36	0,15	0,025	7,90	—	7,97	—	3,55	100,00
307	Венгрия, Северо-Западные горы	48,43	—	9,51	16,51	3,15	3,30	0,27	0,74	5,10	—	9,00	—	5,74	101,45
308	США, Калифорния	51,5	—	23,6	10,00	3,7	2,0	0,06	0,62	4,8	—	4,7	—	—	100,98
309	4, Швеция	52,7	—	13,7	9,5	5,0	3,5	0,3	0,4	8,2	—	6,8	—	—	99,80
309 ^a	10, Техас, США	47,5	—	15,45	13,4	3,15	2,9	1,2	0,16	6,4	—	11,1	—	—	101,26
310	8, Техас, США	51,7	—	10,9	14,5	4,3	4,5	—	0,23	6,15	—	6,9	—	—	99,18
311	3, Нью-Джерси, США	48,0	—	10,70	18,0	3,9	3,0	3,0	0,18	7,8	—	7,4	—	—	101,98
312	7, Алабама, США	49,0	—	8,4	20,0	2,4	4,0	0,3	0,18	7,0	—	7,5	—	—	98,78
312 ^a	6, Висконсин, США	47,4	—	11,5	16,0	8,0	3,6	1,3	0,2	8,2	—	6,44	—	—	102,34
313	5, Висконсин, США	48,68	—	8,46	18,80	3,98	3,56	0,62	0	8,31	—	6,56	—	—	99,80
314	34°13' ю. ш. 151°38' в. д., г.л. 410 фат.	56,62	—	12,54	15,63	1,18	2,49	1,69	0,90	2,52	—	6,84	—	Сухое	100,41
315	То же	50,85	—	8,92	24,40	1,66	3,13	1,26	0,25	4,21	—	5,55	—	»	100,23
316	»	51,80	—	8,67	24,21	1,54	3,04	1,27	0,25	3,86	—	5,68	—	»	100,32
317	»	55,17	—	8,12	21,59	1,95	2,83	1,31	0,27	3,36	—	5,76	—	»	100,39
318	6°53' с. ш. 81°42' з. д. г.л., 556 фат.	49,42	—	7,09	25,95	0,89	3,10	—	—	7,02	—	7,12	—	»	100,29
319	34°38' ю. ш. 8°33' в. д., г.л. 110 фат	54,15	—	7,61	18,83	2,78	4,54	—	—	7,80	—	7,56	—	—	100,27
320	Вайоминг, США	49,23	—	7,11	20,89	3,06	3,44	—	0,11	8,51	—	6,71	—	—	99,06
321	3, Нью-Джерси, США	45,85	—	4,88	17,11	2,98	2,61	1,21	—	8,08	—	11,40	—	—	100,11
322	4, Нью-Джерси, США	47,10	—	5,72	16,80	3,71	2,88	0,65	—	7,01	—	4,85	—	3,26	99,97
323	5, Нью-Джерси, США	45,51	—	7,96	19,02	3,84	2,46	2,55	—	6,74	—	7,38	—	0,56	100,29
324	6, Нью-Джерси, США	50,01	—	7,36	19,00	3,84	2,86	—	—	7,37	—	7,74	—	—	98,98
325	38°22' с. ш. 123°24' з. д., г.л. 317 м	47,46	—	1,53	30,83	3,40	2,41	—	—	7,76	—	7,00	—	—	100,09
326	Италия, п-ов Салемитина	49,07	—	7,44	24,07	1,84	2,85	0,55	—	7,44	—	8,51	—	Сухое	99,84
327	Б/н	51,90	0,38	27,98	1,52	1,26	4,67	0,89	0,53	4,90	—	4,05	—	2,10	100,21

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₂ =0	H ₂ O ⁻⁻⁻	Сумма
328	Антверпен	50,42	—	4,79	19,90	5,96	2,28	3,21	0,21	7,87	—	5,28	—	—	Сухое	99,92
329	Шотландия	49,09	—	15,21	10,56	3,06	2,65	0,55	1,21	6,05	—	11,64	—	—	»	100,02
330	3 ф'13,6' ю. ш. 18 7' в. д. гл. 217 м	46,9	—	4,06	27,09	3,6	0,7	0,2	1,28	7,76	—	9,25	—	—	—	100,84
331	Бриоле, Германия	50,36	0,02	7,04	19,13	3,95	4,08	0,91	1,58	6,62	0,01	6,32	—	—	Сухое	100,34
332	Эланд, Швеция	47,84	—	7,16	24,31	0,33	2,80	0,82	0,50	9,23	—	4,11	—	—	3,85	100,95
333	Эстергтланд, Швеция	51,53	—	17,00	6,32	4,68	0,99	0,53	0,36	7,98	—	7,09	—	—	6,13	99,61
334	Эстергтланд, Швеция	49,13	—	9,96	16,67	4,29	3,01	0,95	0,49	8,87	—	5,03	—	—	4,34	99,74
335	Далекарлия, Швеция	48,99	—	10,91	17,21	0,55	3,95	1,23	0,48	8,41	—	4,70	—	—	3,69	100,12
336	Скания, Швеция	51,30	—	5,15	16,02	3,99	4,74	2,30	—	8,34	—	5,32	—	—	4,86	99,02
337	То же	53,14	—	10,25	17,84	0,32	0	0,19	0,34	7,16	—	5,50	—	—	3,74	98,48
338	Суссек Лэвес, Англия	48,12	—	9,16	19,10	3,47	2,36	0,76	0,22	7,08	—	10,06	—	—	—	100,33
339	Б/п, Германия	50,80	—	6,70	21,80	3,10	4,20	—	—	3,10	—	9,80	—	—	—	99,50
340	То же	49,40	—	7,10	20,07	3,80	—	—	—	5,75	—	12,75	—	—	—	98,87
341	»	48,99	—	6,40	25,80	4,80	—	0,78	—	5,18	—	8,98	—	—	—	100,93
342	»	50,20	—	1,50	28,10	4,20	—	—	—	5,90	—	8,60	—	—	—	98,50
343	»	47,60	—	4,20	21,60	3,00	1,40	2,40	—	4,60	—	14,70	—	—	—	99,50
344	»	49,50	—	3,20	22,20	6,80	—	—	—	8,00	—	9,50	—	—	—	99,20
345	»	43,60	—	5,10	32,80	3,00	4,50	—	—	5,60	—	7,70	—	—	—	99,30
346	Гавр, Франция	50,62	—	3,80	21,03	6,03	4,11	—	—	7,14	—	9,14	—	—	—	99,87
347	США	48,66	—	8,46	18,80	3,98	3,56	0,62	—	8,31	—	4,62	—	—	1,94	99,08
348	Бельгия	50,20	—	6,10	23,30	2,35	2,70	0,40	0,93	8,95	—	5,25	—	—	—	100,18
349	Канада, Квебек	50,70	—	19,80	—	8,60	3,70	—	0,50	8,20	—	8,50	—	—	—	100,00
350	10, Новая Зеландия	55,95	—	11,56	9,99	2,02	6,77	3,95	0,61	4,14	—	3,22	—	—	1,60	99,81

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe·O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₂ =O	H ₂ O ⁻	Сухая
379	1, Италия	48,19	1,49	10,83	17,80	0,97	3,19	0,21	0,48	6,37	—	4,74	—	—	4,41	100,22
380	Б/н	54,18	0,22	14,20	12,11	2,03	4,01	0,68	0,04	6,07	—	6,56	—	—	—	100,13
381	Сканья, Швеция	52,74	—	12,29	9,35	6,30	4,05	0,55	0,09	7,97	—	5,93	0,13	—	—	99,41
382	364, дельта р. Нигер	49,95	0,65	14,04	17,30	2,87	2,38	1,46	0,21	2,62	—	8,36	—	—	—	100,07
383	365, дельта р. Нигер	50,28	0,63	13,26	18,50	3,00	2,00	1,46	0,15	2,74	—	8,85	—	—	—	101,15
384	358, дельта р. Нигер	50,17	1,20	21,30	—	10,00	1,03	1,00	0,26	1,48	—	11,68	—	—	—	98,28
385	Villet, Франция	50,20	—	7,80	17,90	1,80	3,23	0,81	—	6,42	—	11,27	—	—	—	99,43
386	Swise, Франция	49,00	—	8,35	20,20	1,80	3,31	0,77	—	6,80	—	10,07	—	—	—	100,30
387	Reget, Франция	52,00	—	6,60	18,90	4,40	2,66	—	—	7,4	—	8,26	—	—	—	100,09
388	Эланд, Швеция	51,35	—	9,47	16,37	4,75	3,17	0,63	1,22	7,34	—	4,85	—	—	Сухое	99,50
389	5392, Новая Зеландия	43,33	0,20	7,27	24,87	2,90	2,95	0,10	0,02	6,00	—	6,22	—	—	5,94	99,95
390	60 35, Новая Зеландия	48,54	0,10	7,82	17,50	3,07	3,26	0,68	0,22	5,87	—	6,00	—	—	6,71	99,91
391	QT, Новая Зеландия	51,0	0,04	6,1	21,5	0,9	2,3	0,2	0,15	5,0	—	5,65	—	—	6,02	99,25
392	Калифорния, США	47,6	—	9,9	21,9	1,5	3,7	0,8	1,4	5,3	—	7,7	—	—	—	99,80
393	Висконсин, США	48,5	0,0	9,0	20,0	3,1	3,7	0,4	1,5	6,1	—	7,3	—	—	—	99,60
394	Нью-Джерси, США	49,0	—	9,2	19,5	3,3	3,6	0,5	0,9	6,3	—	7,6	—	—	—	99,90
395	Висконсин, США	49,4	—	10,2	18,0	3,1	3,5	0,6	1,4	5,1	—	8,3	—	—	—	99,6
396	Сев. Каролина, США	49,2	—	10,7	16,2	3,1	4,0	2,1	1,2	6,2	—	6,4	—	—	—	99,4
397	Гродно, БССР	48,70	—	12,87	16,08	2,25	1,85	1,12	2,40	5,28	—	9,90	—	—	—	100,45
398	Львовская обл.	49,47	—	7,73	19,42	0,49	3,96	1,92	0,12	7,52	—	8,44	—	—	—	99,97
399	Львовская обл.	44,97	—	9,11	16,40	0,98	3,32	0	0,29	6,83	—	7,55	—	—	—	99,80
400	г. Сколе, Львовская обл.	49,06	0,22	18,37	6,48	2,37	3,03	1,00	0,21	5,63	—	13,55	—	—	—	99,92
401	г. Сколе, Львовская обл.	49,12	0,20	17,96	6,35	2,75	3,17	1,06	0,24	5,61	—	13,38	—	—	—	99,84
402	г. Сколе, Львовская обл.	49,09	0,21	18,17	6,42	2,56	3,10	1,03	0,23	5,62	—	13,47	—	—	—	99,90

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Ni ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₂ =O	H ₂ O ⁻	Сумма
430	18, Чехословакия	50,18	0,15	5,42	19,05	2,43	4,18	1,06	0,49	6,96	—	9,85	—	—	—	100,00
431	21, Чехословакия	49,44	0,79	5,85	18,53	2,12	3,02	0,98	1,64	8,16	—	9,30	—	—	—	100,00
432	23, Чехословакия	52,06	0,75	9,29	13,61	2,57	3,58	0,81	1,41	6,77	—	8,93	—	—	—	100,00
433	24, Чехословакия	50,32	0,19	9,66	16,47	1,52	3,34	0,70	2,04	7,12	—	8,56	—	—	—	100,00
434	25, Чехословакия	50,51	0,28	5,90	16,78	2,72	2,76	2,52	1,58	7,26	—	9,61	—	—	—	100,00
435	26, Чехословакия	50,25	0,41	10,66	13,81	1,85	3,62	0,84	1,74	7,00	—	10,02	—	—	—	100,00
435 ^a	27, Чехословакия	61,06	0,43	4,86	20,41	0,99	2,34	0,80	0,66	3,80	—	6,30	—	—	—	—
435 ^b	28, Чехословакия	49,86	0,22	6,78	10,49	1,90	3,90	0,33	1,10	5,05	—	—	—	—	—	85,77
436	29, Чехословакия	52,12	0,28	12,17	12,29	2,22	2,95	0,87	0,41	7,43	—	9,23	—	—	—	100,00
436 ^a	30, Чехословакия	56,39	0,25	5,34	14,82	2,32	3,55	0,97	1,41	6,00	—	—	—	—	—	91,53
437	31, Чехословакия	50,71	0,20	9,75	13,90	1,58	4,10	0,87	1,28	7,32	—	10,25	—	—	—	100,00
438	32, Чехословакия	49,02	0,18	6,79	10,53	2,08	4,85	0,34	1,08	5,32	—	10,20	—	—	—	100,00
439	33, Чехословакия	49,03	0,20	8,80	16,86	2,24	3,81	0,82	1,35	6,05	—	10,75	—	—	—	100,00
440	34, Чехословакия	50,29	0,46	6,12	17,40	2,16	3,92	1,09	1,05	5,92	—	11,46	—	—	—	100,00
441	Монтерейский залив, Калифорния	55,95	0,59	11,56	9,99	2,02	6,77	3,95	0,61	4,12	—	3,22	—	—	1,60	100,56
442	Гродно, БССР	49,76	—	8,18	16,00	3,77	3,97	0,41	0,52	7,57	—	9,82	—	—	—	100,00
443	Техас, США	33,1	—	13,6	14,5	2,9	2,7	—	1,5	5,1	—	7,0	—	—	—	99,4
444	Румыния	46,86	—	12,39	18,52	3,32	3,32	0,20	1,01	8,26	—	9,53	—	—	—	100,09
445	Коббелл, Англия	50,40	0,09	6,46	20,17	1,43	4,34	0,03	0,11	7,57	—	5,02	—	—	4,06	99,82
446	1—7 (7 образцов, средние данные)	51,11	—	4,88	22,67	3,20	3,52	0,52	0,63	6,88	—	6,34	—	—	—	99,75
447	Днестр, Буянов	49,81	—	6,33	13,24	5,81	4,50	0	0,16	7,45	—	9,70	—	—	—	99,89
448	Гора Лысай, г. Саратов	50,43	—	6,25	20,84	2,82	2,82	0,79	2,13	4,93	—	5,49	—	—	4,88	100,35
449	Сивилл, Нью-Джерси, США	50,58	—	6,72	19,50	2,96	4,10	0	0,04	8,26	—	7,76	—	—	—	100,83

450	Нью-Джерси, США	49,47	—	5,59	19,46	3,36	3,96	0	0,16	8,04	—	—	—	8,54	—	—	—	100,80
451	о-в Хоккайдо, Япония	51,55	—	4,03	22,47	3,54	3,86	0,69	0,55	7,03	—	—	—	6,62	—	—	—	100,04
452	Эланд, Швеция	51,35	—	9,47	16,37	4,75	3,47	0,48	1,22	7,34	—	—	—	4,85	—	—	—	99,50
453	1, р. Свирь	49,42	—	10,23	16,01	3,00	3,78	0,31	0,36	7,91	—	—	—	8,08	—	—	—	99,80
454	38	52,78	0,41	5,75	16,70	4,05	3,06	1,89	0,97	6,50	—	—	—	8,19	—	—	—	100,00
455	39	50,20	0,50	6,33	18,49	2,62	3,09	0,93	2,00	7,70	—	—	—	8,32	—	—	—	100,00
456	о. Хонсю, залив Аомори, Япония	54,58	0,07	7,17	18,27	2,87	2,95	0,89	1,23	5,34	—	—	—	6,53	—	—	—	100,11
457	То же	56,37	0,24	11,74	6,44	2,13	3,33	2,63	2,06	4,67	—	—	—	13,39	—	—	—	100,18
458	Япония	48,40	0,49	16,22	15,13	0,42	3,78	1,95	1,46	0,93	—	—	—	11,43	—	—	—	100,21
459	»	47,90	0,50	15,77	16,77	0,31	3,81	1,78	1,21	0,97	—	—	—	10,82	—	—	—	100,36
460	»	44,66	0,46	14,26	20,57	1,92	3,45	1,86	1,25	1,29	—	—	—	9,87	—	—	—	100,09
461	о. Хонсю, залив Аомори, Япония	55,81	0,32	9,91	12,80	2,31	3,07	1,62	1,89	2,67	—	—	—	9,52	—	—	—	100,21
462	№ 2, северо-запад Русской платформы, Оуп'ка море	51,24	—	12,22	13,44	3,06	3,93	0,10	0,31	7,50	—	—	—	8,20	—	—	—	100,00
463	6, о. Гого, Средиземное море	46,91	—	7,01	23,06	2,64	4,40	2,95	0,91	7,31	—	—	—	4,71	—	—	—	99,33
464	7, Эллин, Шотландия	49,08	—	15,21	10,56	3,06	2,65	0,55	1,21	6,05	—	—	—	11,64	—	—	—	100,02
465	9, French Greek	52,86	—	7,08	7,20	19,48	2,90	—	—	2,23	—	—	—	8,43	—	—	—	100,18
466	10, Нью-Джерси	50,70	—	8,03	22,50	2,16	2,46	11,1	0,75	5,80	—	—	—	8,95	—	—	—	100,00
467	11, Красная Птица	46,58	—	11,45	20,61	1,27	2,49	0,98	0,96	6,96	—	—	—	9,66	—	—	—	100,00
468	Стп. Завалье, гл. 90—94 м	52,53	0,25	4,97	18,62	4,58	5,35	0,58	Н/о	7,93	—	—	—	4,31	—	—	—	100,64
469	То же	49,88	0,26	5,22	19,55	4,80	5,61	0,60	—	8,32	—	—	—	4,52	—	—	—	100,00
470	Вольшь, базальт	52,58	0,15	6,77	20,07	3,33	6,22	0,91	0,05	3,39	—	—	—	6,75	—	—	—	100,16
471	Везувий, Италия	55,30	—	10,90	6,95	3,54	6,56	0,47	—	9,38	—	—	—	5,21	—	—	—	99,61
472	Крым, Карадаг	49,85	—	4,83	20,39	2,49	4,40	1,45	3,34	5,80	—	—	—	3,60	—	—	—	100,62
473	Тайпорт	52,69	—	5,79	9,75	5,37	8,54	1,16	0,39	6,21	—	—	—	10,48	—	—	—	100,69
474	Суиз-Морх	57,72	—	0,33	17,05	3,73	3,84	0,60	0,42	5,55	—	—	—	10,78	—	—	—	100,10

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₂ =O	H ₂ O ⁻	Сумма
475	Рено, Невада, США	55,61	—	0,79	17,19	4,02	7,26	0,21	0,19	10,03	—	4,88	—	—	—	100,27
476	Брентоника, Монте-Баудо, Италия	53,23	—	2,43	20,46	4,14	5,67	—	—	7,95	—	6,18	—	—	—	99,76
477	Сендовел, Нью Мексико	50,6	—	4,2	14,1	3,3	6,4	3,1	0,4	8,7	—	8,3	—	—	—	99,1
478	Мадагаскар	54,30	—	5,08	14,77	4,82	6,05	0,80	3,82	4,85	—	5,64	—	—	—	100,22
479	Вейл, Аризона, США	54,73	—	7,56	13,44	5,30	5,76	0	—	7,40	—	6,40	—	—	—	100,59
480	Проход Тозелли, Эригвел	50,70	—	4,72	15,34	2,00	9,32	1,32	0,29	4,44	—	12,52	—	—	—	100,65
481	Гранте Кюсвей, Ирландия	52,72	—	0,33	17,05	3,73	3,84	0,60	0,42	5,55	—	10,78	—	—	—	100,40
482	То же	52,41	—	2,14	14,07	5,10	5,91	0,60	—	8,83	—	6,80	—	—	—	100,09
483	Кришвой Рог, УССР	56,20	0,10	2,05	19,18	3,19	5,42	0,27	0,64	8,26	—	4,86	—	—	0,26	100,42
484	р. Винд, Вашингтон, США	54,38	0,14	5,41	14,22	3,56	6,40	0,42	0,05	9,23	—	4,80	—	—	1,16	100,17
485	80 км к северо-западу от г. Курока	52,26	—	1,62	21,81	4,45	5,25	—	—	10,04	—	4,15	—	—	0,10	99,71
486	Долгое Поле, Зап. Вошьнь, УССР	53,54	0,09	12,02	8,21	3,21	6,99	0,49	0,07	8,43	—	4,69	—	—	2,35	100,09
487	Берестовец, Зап. Вошьнь, УССР	56,88	0,20	11,06	10,68	2,45	6,62	0,94	0,19	3,54	—	4,69	—	—	2,29	99,54
488	Долгое Поле, Зап. Вошьнь, УССР	54,49	—	12,66	9,52	2,95	6,24	0,65	0,48	7,41	—	3,59	—	—	1,60	99,58
489	Зонгулдак, Турция	56,47	0,13	9,09	12,36	2,19	5,98	1,13	0,86	6,49	—	5,39	—	—	—	100,14
490	Палермо, Сицилия	51,36	—	1,69	23,72	1,40	6,34	0,54	1,29	6,62	—	5,87	—	—	1,11	99,94
491	Берестовец, УССР	52,28	0,15	6,77	20,07	3,83	6,22	0,91	0,05	3,33	—	6,75	—	—	—	100,16
492	Нью-Джерси, США	51,15	—	8,23	23,13	—	2,02	0,24	—	7,08	—	6,76	—	—	—	99,65
493	Володарско-Вольнянский р-н	51,10	0,10	11,03	13,90	5,51	3,24	0,42	0,27	5,62	—	6,70	—	—	0,88	99,89
494	2276, п-ов Шмидта, Сахалин	48,10	—	14,35	13,75	—	4,48	2,49	0,47	3,43	—	6,57	—	—	5,88	99,52
495	Володарско-Вольнянский р-н	46,00	0,08	29,15	5,72	2,16	0,70	0,62	0,12	1,75	—	11,76	—	—	1,02	99,67

496	Восточное побережье п-ва Крильон	47,41	0,10	3,40	24,38	1,88	3,53	1,13	0,17	3,30	—	6,04	—	—	8,40	99,92
497	Южный Сахалин	51,25	—	4,44	22,22	3,02	3,53	0,62	0,84	6,95	—	6,23	—	—	—	99,80
498	о. Хоккайдо, св. Паронай	51,38	—	4,25	23,82	2,91	3,23	0,55	0,78	6,82	—	6,02	—	—	—	100,16
499	Б/н	52,57	0,24	10,71	10,12	2,46	5,98	0,07	0,61	7,23	—	5,56	—	—	3,90	99,15
500	Рено, Невада	55,61	—	0,79	17,19	4,02	7,26	0,21	0,19	10,03	—	4,88	—	—	—	100,27
501	Сев. окраина Донбасса	49,66	—	6,50	21,58	2,11	4,03	1,22	0,15	8,33	—	6,02	—	—	1,32	100,92
502	Юго-Западные отроги Гисса- ра	53,84	0,46	20,34	6,14	2,03	1,93	2,10	—	7,23	—	5,08	—	—	1,04	100,19
503	70, Богемия	49,58	0,12	6,80	20,45	1,12	3,36	0,85	0,05	8,11	—	6,07	—	—	2,72	100,50
504	9, Богемия	50,36	0,28	9,23	16,87	2,46	3,22	0,05	0,06	8,12	—	6,59	—	—	1,74	99,44
505	49, Богемия	51,19	0,13	9,33	18,15	1,78	3,34	0,32	0,02	7,98	—	5,21	—	—	1,95	99,89
506	71, Богемия	49,57	0,17	8,11	19,16	1,45	3,47	0,94	0,04	7,77	—	6,20	—	—	2,88	100,21
507	41, Богемия	50,07	0,09	7,07	20,16	1,22	3,15	0,73	0,04	7,73	—	6,44	—	—	3,27	100,39
508	73, Богемия	49,49	0,03	9,86	16,74	2,77	3,45	0,49	0,04	7,65	—	6,98	—	—	1,62	99,63
509	43, Богемия	50,03	0,30	8,91	18,71	2,09	2,86	0,61	0,04	7,32	—	6,31	—	—	1,74	99,36
510	74, Богемия	50,99	0,03	10,54	15,12	2,86	3,32	0,59	0,03	7,45	—	6,71	—	—	2,21	100,22
511	80, Богемия	51,55	0,12	7,05	19,32	1,57	3,64	0,31	0,05	7,15	—	6,56	—	—	1,95	99,58
512	14, Богемия	49,56	Сл.	9,29	18,40	0,84	3,89	0,62	0,06	7,17	—	5,75	—	—	3,58	99,44
513	37, Богемия	50,33	0,29	10,50	15,16	1,92	3,63	0,63	0,03	7,05	—	7,15	—	—	2,56	99,69
514	77, Богемия	52,36	0,17	7,95	15,91	2,20	3,83	0,88	0,07	6,96	—	6,52	—	—	2,56	99,73
515	15, Богемия	50,59	0,14	8,37	18,22	1,01	3,50	0,34	0,03	6,59	—	8,12	—	—	2,42	99,69
516	10, Богемия	50,25	0,25	8,51	18,90	1,20	3,40	0,03	0,039	6,30	—	8,77	—	—	1,78	100,00
517	38, Богемия	53,09	0,17	8,90	14,09	1,61	4,47	0,69	0,05	6,26	—	7,04	—	—	3,64	100,45
518	62, Богемия	50,86	0,18	6,26	17,93	1,62	4,45	0,95	0,09	5,96	—	6,84	—	—	3,94	99,66
519	Плато Русильон	40,96	—	4,24	26,9	4,9	4,79	1,9	0,37	5,34	—	4,0	—	—	6,8	100,2
520	Там же	40,9	—	10,2	24,0	3,24	1,4	2,9	0,35	5,42	—	4,0	—	—	8,23	100,64
521	»	38,85	—	7,3	27,15	2,5	2,3	3,6	0,33	4,15	—	4,0	—	—	0,10	100,28
522	3076	49,76	0,47	25,35	2,41	2,64	3,22	0,36	0,20	6,53	—	6,67	—	—	1,70	99,41

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₂ =O	H ₂ O ⁻	Сумма
523	3077	50,98	0,47	23,55	2,86	2,23	3,22	0,36	0,45	7,33	—	6,37	—	—	1,92	—
524	3078	47,86	0,56	24,55	2,99	4,14	3,78	0,24	0,20	6,42	—	6,70	—	—	1,57	—
525	3080	46,42	0,56	25,32	2,83	4,90	3,97	0,24	0,40	5,45	—	7,68	—	—	1,37	—
526	Б/Ж	44,36	0,45	11,53	17,86	7,61	4,77	3,43	0,35	3,38	—	7,50	—	—	2,00	100,44
527	307, Прибалтика	50,32	0,19	10,19	15,01	4,60	3,92	0,18	0,38	7,52	—	5,45	—	—	1,74	99,71
528	Квебек, Канада	50,70	—	19,18	—	8,60	3,70	—	0,50	8,20	—	8,50	—	—	—	—
529	513 ₂ , Долгое Поле	53,55	0,21	4,92	12,56	3,78	8,52	0,74	0,62	6,03	—	5,25	—	—	3,54	100,20
530	511, Долгое Поле	49,60	0,65	13,55	20,02	2,39	5,09	1,85	0,34	3,75	—	5,11	—	—	7,33	100,26
531	Берестовец	52,58	0,45	6,77	20,07	3,33	6,22	0,91	0,05	3,33	—	6,75	—	—	—	100,16
532	П-ов Шмидта, Сахалин	48,47	—	5,51	17,92	—	0,31	0,86	1,46	2,41	—	6,90	—	—	6,09	99,93
533	КМА	52,26	—	1,62	21,84	4,45	5,25	—	—	10,04	—	4,45	—	—	0,10	—
534	1	42,8	—	3,3	24,45	3	3,7	6,8	0,25	7,9	—	8,05	—	—	—	100,25
535	203	45,05	—	5,8	24,7	2,9	3	1	0,2	7,65	—	9,55	—	—	—	99,85
536	50	45,8	—	6,2	22,5	3,6	3,2	3,7	0,2	7,5	—	7,1	—	—	—	99,80
537	55	45,75	—	1,6	28,0	3,5	3,6	0,6	0,15	8,1	—	8,6	—	—	—	99,9
538	57	45,7	—	4,6	27,4	2,7	2,3	0,7	0,2	8,2	—	7,8	—	—	—	99,6
539	212	46,4	—	0	27,9	3,2	4,1	1,0	0,2	8,75	—	8,05	—	—	—	99,6
540	162	45,8	—	6,5	23	3,0	3,8	2,5	0,1	7,8	—	7,8	—	—	—	100,3
541	159	46,0	—	5,4	26,3	3,0	3,6	0,7	0,2	8,4	—	8,0	—	—	—	101,6
542	97	46,4	—	6,1	23,4	2,8	4,5	0,3	0,2	8,25	—	8,5	—	—	—	100,45
543	98	47,6	—	3,0	23,9	3,5	3,0	1,3	0,15	8,25	—	8,8	—	—	—	99,5
544	107	46,2	—	4,95	23,9	2,9	4,1	0,4	0,2	8,4	—	8,15	—	—	—	99,2
545	112	43,85	—	7,65	26,6	3,2	0,95	1,5	0,35	7,8	—	8,0	—	—	—	99,9
546	142	41,25	—	10,6	26,7	2,7	1,0	1,7	0,2	7,5	—	8,6	—	—	—	100,25

546 ^а	210в	53,9	—	6,0	17,0	1,4	3,6	7,5	0,3	2,8	—	28,0	—	—	100,6
547	210с	43,6	—	11,2	22,05	1,8	1,6	1,3	0,5	5,7	—	11,5	—	—	99,25
548		55,99	0,49	11,13	4,65	7,31	2,21	0,22	1,30	8,00	—	4,22	—	3,68	99,50
549	1320	45,90	0,24	8,12	21,43	1,08	2,16	2,90	0,10	0,20	0,01	9,80	—	7,70	100,04
550	14/20, знамен.	53,65	0,42	13,11	16,40	0,76	1,37	0,85	0,30	0,10	0,01	4,20	0,015	6,00	99,80
551	2/32	44,40	0,35	11,96	13,75	3,96	2,46	0,82	0,52	0,55	0,015	5,85	0,046	4,25	99,73
552	24/4, свв. 4к	44,85	0,32	9,76	16,37	5,03	1,46	0,17	0,30	0,45	0,015	4,89	0,03	7,95	99,94
553	Скв. 14, гл. 111, мон. 28	49,25	0,26	9,09	22,37	0,76	1,00	0,27	0,35	0,20	0,088	7,30	0,02	7,40	100,34
554	298/94, Вольнь	49,13	0,27	14,14	14,30	2,18	4,01	0,30	0,03	7,34	Сл.	5,56	—	2,38	99,74
555	248/5, Подолия	49,78	0,37	8,84	16,22	1,49	4,08	2,32	0,29	5,74	—	5,91	0,30	3,04	99,66
556	328/148, Подолия	50,84	0,11	7,65	19,23	1,72	4,90	0,43	0,12	7,23	Сл.	4,81	0,60	1,80	99,75
557	325/148, Подолия	54,76	0,40	7,44	17,53	1,48	3,96	0,03	0,25	6,26	—	6,23	—	1,50	99,88
558	338/169, Подолия	49,32	0,26	5,46	23,24	0,07	3,52	1,66	0,38	5,94	Сл.	5,30	0,20	4,12	100,24
559	48/6, Росточье (Львовская обл.)	53,00	0,10	7,86	16,59	2,16	4,40	0,56	—	6,86	—	6,35	—	2,35	100,27
559 ^а	р. Н. Тулгуска, Стрельные горы	48,0	0,06	23,45	10,3	—	2,44	0,75	0,06	7,48	—	7,74	—	—	—
560	Обн. 21, обр. 313	38,74	0,12	6,73	18,15	2,84	2,20	—	0,05	5,90	0,05	5,36	0,87	2,14	100,31
561	Обн. 19, обр. 288	47,94	0,20	10,49	15,35	3,45	3,97	0,93	0,03	7,40	0,05	7,00	0,425	2,30	99,67
562	Обн. 18, обр. 267	48,40	0,17	10,52	15,26	3,14	3,91	0,39	0,02	7,45	0,05	6,76	0,40	3,04	100,42
563	Обн. 17, обр. 259	42,36	0,85	6,87	18,00	1,61	3,28	0,73	0,03	6,70	0,04	4,82	0,45	2,48	99,68
564	Обн. 16, обр. 240	45,58	0,17	9,72	17,66	3,53	3,17	0,12	0,03	6,6	0,05	6,12	0,50	2,58	100,26

№ п/п	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	F	F ₂ =O	H ₂ O ⁻	Сумма
565	Обр. 9; 8,5 л.	39,40	0,60	6,60	14,40	2,45	5,01	0,60	0,05	5,75	0,05	4,92	0,47	0,19	1,58	99,98
566	Обр. 5-15, 2л-157	50,94	1,56	10,33	12,35	2,45	4,58	1,19	0,05	6,00	0,05	5,60	0,37	0,15	2,50	99,64
567	К-104	39,94	0,12	8,27	13,31	1,68	3,71	1,17	0,10	5,75	0,05	5,02	1,20	0,50	0,98	99,60
568	Обн. 18, обр. 268	47,96	0,17	11,25	15,10	3,37	3,63	1,44	0,02	7,20	0,04	5,26	0,425	0,17	3,84	99,52
569	Обн. 36, обр. 36	45,66	0,95	5,52	23,13	2,61	3,80	1,42	0,02	7,60	0,068	5,82	0,32	0,13	2,08	99,70
570	Обр. 1-92-35 л	42,90	0,45	9,41	8,85	3,14	5,07	0,41	0,05	5,90	0,05	4,76	0,70	0,29	1,74	99,57
571	Я-66-1	39,74	0,12	13,73	8,59	5,52	4,49	0,55	0,02	5,40	0,03	5,74	0,23	0,09	1,56	99,68
572	Я-67-1	43,25	0,19	13,27	10,45	2,61	3,54	1,0	0,02	7,10	0,04	5,39	0,35	0,14	1,70	99,63
573	Ш-351	49,38	0,40	9,66	12,60	1,61	6,69	0	0,02	7,05	0,15	5,22	1,10	0,46	2,68	100,29
574	Обн. 34, обр. 34	45,84	0,09	5,86	22,47	2,37	4,06	1,53	0,03	7,40	0,05	5,44	0,30	0,12	2,46	99,53
575	Обн. 1, сл. 7, обр. 7	43,52	0,50	14,43	16,55	3,30	2,94	1,08	0,02	3,90	0,03	7,10	0,10	0,04	6,70	100,34
576	Обн. 10, сл. 7, обр. 61	42,65	0,65	14,60	15,16	3,53	3,63	0,96	0,24	3,70	0,02	7,60	0,12	0,05	6,00	100,47
577	2701	45,86	0,47	12,31	18,97	2,22	2,42	0,96	0,02	5,30	0,03	6,36	0,11	0,04	4,48	99,46
578	Обн. 10, сл. 6, обр. 58	40,66	0,83	11,88	17,75	4,06	3,28	1,46	0,02	4,40	0,02	6,60	0,27	0,11	6,60	99,93
579	1	53,87	—	2,00	19,72	2,52	6,78	0,53	0,13	9,43	—	4,34	—	—	0,96	100,31
580	2	52,08	1,55	11,86	11,06	1,35	4,66	0,65	Сл.	8,77	—	5,11	—	—	2,76	99,92
581	3	48,57	—	5,70	20,25	2,59	6,07	1,24	0,09	7,30	—	5,43	—	—	2,73	100,20
582	4	48,33	—	8,60	19,96	1,86	3,65	0,99	0,05	7,14	—	5,96	—	—	2,76	99,63

583	5	55,61	—	0,97	17,19	4,02	7,26	0,21	0,19	10,03	—	—	—	4,88	100,27
584	10	51,24	—	12,22	13,44	3,06	3,93	0,10	0,31	7,50	—	—	—	—	100,00
585	15	47,66	—	9,23	13,75	1,26	6,05	2,07	0,55	5,98	—	—	—	6,37	100,00
586	16	48,40	0,32	6,84	18,73	4,44	4,26	0,93	0,06	7,57	—	—	—	2,62	100,17
587	46	51,14	0,29	9,33	19,31	2,15	3,78	0,66	0,11	6,62	—	—	—	3,42	100,25
588	48	48,02	0,40	8,48	18,96	1,43	3,76	2,41	0,21	6,76	—	—	—	3,19	99,38
589	40	50,80	0,18	8,48	19,78	1,36	4,41	0,66	0,11	7,28	—	—	—	3,47	100,42
590	38	50,46	0,14	8,68	19,16	1,93	3,62	1,17	0,11	7,56	—	—	—	3,00	99,84
591	41	48,34	0,40	9,54	19,06	1,65	3,94	2,85	0,06	7,66	—	—	—	2,66	100,58
592	74	52,68	0,12	11,23	18,35	0,50	3,94	0,87	0,16	5,42	—	—	—	6,88	100,73
593	75	50,98	0,24	11,23	17,40	0,64	3,94	2,34	0,11	5,30	—	—	—	5,87	100,14
594	86	50,80	0,12	11,44	18,30	0,72	3,46	1,53	0,06	5,80	—	—	—	5,19	99,91
595	87	51,52	0,12	11,23	18,39	0,64	4,25	1,09	0,00	5,70	—	—	—	6,23	100,60
596	175	50,16	0,12	10,81	19,70	1,07	2,98	1,09	0,00	6,76	—	—	—	3,60	100,08
597	176a	49,26	0,10	7,42	19,96	0,86	2,99	1,18	0,35	5,56	—	—	—	2,80	—
598	566	52,18	0,10	6,99	24,04	0,57	2,99	1,53	0,06	5,15	—	—	—	6,84	100,76
599	568	51,34	0,10	6,99	23,76	0,64	2,68	1,46	0,16	5,42	—	—	—	6,71	99,88
600	571	51,88	0,12	5,93	25,38	0,79	3,15	1,09	0,11	5,44	—	—	—	6,31	100,40
601	164	49,20	0,10	12,93	19,90	1,43	1,73	1,66	0,06	6,38	—	—	—	3,96	99,41
602	1656	47,40	0,10	13,99	20,14	0,50	2,21	1,75	0,00	5,56	—	—	—	6,17	100,4

Пояснения к Приложению

Анализы 1—162, 549—553, 560—578 — наши данные. Номера с буквенным индексом даны для отбракованных образцов. «Сухое» означает, что проба просушена при температуре 100—105°C. В анализах 420—435 в графе H_2O^+ (п. п. п.) даны H_2O^+ , H_2O^- и CO_2 . Механические примеси, вычитавшиеся из состава пробы при пересчете анализа на формулу, условно показаны номерами: 1 — фосфат кальция; 2 — фосфат железа; 3 — гидроокислы железа; 4 — кальцит; 5 — доломит; 6 — кварц; 7 — вода гигроскопическая; 8 — гипс; 9 — сера, форма которой неизвестна; 10 — адсорбированная P_2O_5 ; 11 — CO_2 карбонатная; 12 — SO_3 , если кальций не определяется или отсутствует; 13 — пирит; 14 — CaO суммарная (фосфатов, сульфатов и карбонатов); 15 — V_2O_5 ; 16 — Fe_2O_3 безводная; 17 — потери при прокаливании (которые следовало приравнять CO_2); 18 — углерод органический; 19 — Cr_2O_3 ; 20 — Rb_2O ; 21 — SrO ; 22 — TiO_2 .

1 — нижний ордовик, латорпский гор., ЭССР, скв. Адзе, сбор Р. Э. Эйнасто. 2 — то же, чуньская свита, среднее течение р. Лены, ЯАССР, д. Половинная (1—0,52%). 3 — то же, устькутская свита, ЯАССР, среднее течение р. Лены (1—0,76%). 4 — то же, тарангуская пачка, ЭССР, Кейла (1—1,72%). 5 — то же, устькутская свита, р. Киренга, верхнее течение (1—0,2%; 4 — 1,56%). 6 — то же, устькутская свита, ЯАССР, среднее течение р. Лены (1—2,49%). 7 — то же, волховский горизонт, Ленинградская обл., карьер Бабино. 8 — то же, устькутская свита, р. Киренга, у д. Ключи (4—3,29%). 9 — то же, устькутская свита, р. Бирюса, нижнее течение (1—1,08%). 10 — нижний ордовик, устькутская свита, р. Киренга, верх. течение (1—3%; 4—1,5%). 11 — то же, устькутская свита, р. Ангара у устья р. Ковы (1—1,14%; 4 — 0,2%). 12 — там же (1—1,46%). 13 — там же (1—1,05%). 14 — современный, шельф Юго-Западной Африки, сбор Ю. М. Сенина (1—13,02%). 15 — там же (4—0,7%). 16 — там же (4—11,56%). 17 — то же, Фолклендско-Патагонский шельф, сбор Д. Е. Гершановича, И. К. Авилова (1—2,62%). 18 — то же, Чили-Перуанский шельф, дар чл.-корр. АН СССР П. Л. Безрукова (1—4,9%). 19 — там же (1—4,9%). 20 — там же (4—1,15%). 21 — там же, (1—0,71%; 4—0,12%). 22 — нижний ордовик, тремадок, Польша, дар А. В. Ивановской (1—0,25%). 23 — нижний кембрий, синие глины, ЭССР, карьер Кунда (1—0,3%). 24 — нижний ордовик, волховский гор., ЭССР, Ягала (1—0,32%). 25 — то же, латорпский горизонт, Ленинградская обл., р. Тосно (1—0,25%). 26 — то же, волховский горизонт, Ленинградская обл., карьер Путилово. 27 — венд, жербинская свита, р. Лена против устья р. Бол. Патом (1—0,32%). 28 — там же, сбор М. А. Жаркова (1—0,5%). 29 — там же (1—0,86%). 30 — там же. 31 — нижний кембрий, суннагинский горизонт пестроцветной свиты, р. Алдан (1—1,32%; 4—4,0%). 32 — то же, олекминская свита, р. Лена, Сосновский затон (1—1,05%; 5—2,4%). 33 — то же, олекминская свита, р. Лена у д. Паршино (1—1,32%; 5—2,4%). 34 — современный, Фолклендско-Патагонский шельф, дар Д. Е. Гершановича, И. К. Авилова (1—1,11%). 35 — то же, шельф Юго-Западной Африки, сбор Ю. М. Сенина (1—0,8%; 2—0,4%; 3—8,1%). 36 — то же, Фолклендско-Патагонский шельф, сбор Д. Е. Гершановича, И. К. Авилова (1—2,61%). 37 — то же, шельф Юго-Западной Африки, сбор Ю. М. Сенина (3—2,3%; 1—2,61%). 38 — то же, Фолклендско-Патагонский шельф, сбор Д. Е. Гершановича, И. К. Авилова (1—1,84%). 39 — то же, (1—1,3%). 40 — то же, шельф Юго-Западной Африки, сбор Ю. М. Сенина, 1—0,20%. 41 — то же, Фолклендско-Патагонский шельф, дар Д. Е. Гершановича, И. К. Авилова (1—0,79%). 42 — то же, шельф Юго-Западной Африки, сбор Ю. М. Сенина (1—0,39%). 43 — там же (1—0,28%). 44 — там же (1—2,32%). 45 — там же (1—10,05%). 46 — современный, Чили-Перуанский шельф, дар чл.-корр. АН СССР П. Л. Безрукова (1—1,13%; [3—2,3%]). 47 — там же (1—0,76%; [3—3,5%]). 48 — то же, шельф Юго-Западной Африки, сбор Ю. М. Сенина (1—1,67%). 49 — там же (1—1,56%). 50 — нижний ордовик, устькутская свита, р. Ханда, приток р. Киренги, сбор А. В. Розовой (1—0,14%; 4? — 0,5%?). 51 — то же, ЭССР, скв. Энгуре, дар. Л. Я. Пылма, Р. Э. Эйнасто (1—0,1%). 52 — то же, волховский горизонт, Ленинградская обл., г. Копорье. 53 — то же, устькутская свита, скв. 9 профиля Усть-Кут — Илимск. 54 — девон, Русская платформа, дар Т. В. Стасюкевич (1—0,65%). 55 — нижний кембрий, пестроцветная свита, р. Лена у д. Исить (1—1,5%). 56 — средний рифей, погоройская сви-

та, Енисейский кряж, дар Р. Я. Склярова (1—0,92%). 57 — венд, жербинская свита, р. Лена, против устья р. Бол. Патом (1—0,86%; 4—7,52%; 5—6,13%). 58 — нижний ордовик, устькутская свита, среднее течение р. Лены у о-ва Багамайского (1—0,47%). 59 — нижний кембрий, малокаройская свита, Мал. Каратау, дар И. Т. Журавлевой (1—13,85%; 4—12,52%). 60 — нижний ордовик, устькутская свита, р. Ангара (1—0,94%; 4—2,21%; 8—0,84%). 61 — там же (1—1,75%; 4—0,98%; 8—0,87%). 62 — там же (1—2,46%; 5—1,72%; 8—0,12%). 63 — там же (1—0,37%; 5—0,86%; 8—0,23%). 64 — там же (1—0,23%; 5—1,94%; 8—0,22%). 65 — там же (1—0,88%; 8—0,07%). 66 — то же, устькутская свита, Сибирская платформа вблизи г. Тайшета, сбор Ю. Н. Занина (1—0,60%; 4—1,86%; 8—0,07%). 67 — нижний кембрий, кессюсинская свита, р. Хорбосуонка, дар Е. П. Акульшиной (1—0,72%; 4—2,98%; 8—0,05%). 68 — нижний палеозой, Сибирская платформа (1—0,53%; 4—2,50%). 69 — третичный, месторожд. Паркент ТаджССР, дар А. Х. Муксинова (1—0,42%; 8—0,03%). 70 — нижний ордовик, устькутская свита, р. Ангара, у д. Гова (1—1,05%; 8—0,06%). 71 — то же, устькутская свита, верхнее течение р. Окунайки, притока р. Киренги (1—0,37%; 4—7,08%). 72 — там же (1—0,19%; 4—4%). 73 — там же (1—0,89%; 4—0,68%; 9—1%). 74 — там же (1—0,26%; 4—7,00%). 75 — то же, устькутская свита, р. Бирюса (1—1,22%; 8—0,7%). 76 — там же (1—0,79%; 8—0,48%; 4—1,15%). 77 — то же, устькутская свита, р. Киренга (1—0,25%; 4—1%). 78 — там же (1—0,18%; 8—0,3%). 79 — то же, устькутская свита, р. Бирюса (1—0,39%; 5—1,2%). 80 — то же, пролетарская свита, р. Подкаменная Тунгуска (4—7,0%; 10—0,56%). 81 — то же, волховский горизонт, Ленинградская обл., карьер Путилово (1—0,2%; 4—1,0%). 82 — то же, чувьский ярус, р. Мойеро, дар Е. И. Мягковой (1—0,58%), 83 — то же, устькутская свита, р. Лена, вблизи г. Киренска (1—0,3%; 4—1,0%). 84 — там же (1—0,3%). 85 — там же (1—0,37%; 4—2%). 86 — то же, устькутская свита, р. Бирюса (1—0,51%; 5—1,2%). 87 — там же (1—0,57%; 5—1%). 88 — там же (1—1,42%; 4—3%). 89 — там же (1—0,3%; 5—1,5%). 90 — средний рифей, стрельногорская свита, Туруханское поднятие, дар В. Ю. Шенфеля (1—0,51%). 91 — нижний ордовик, устькутская свита, р. Бирюса (1—0,51%; 5—1,20%). 92 — то же, устькутская свита, скв. 9 профиля Усть-Кут — Илимск (1—2,03%; 10—0,72%). 93 — то же, спные глины, ЭССР, карьер Кунда, обр. Ю. Н. Лебедева (1—0,25%). 94 — там же (1—0,25%). 95 — современный, шельф Юго-Западной Африки, сбор Ю. М. Сенина (1—1,85%). 96 — нижний ордовик, устькутская свита, р. Лена, Среднененский профиль, скв. 169 (1—0,92%). 97 — то же, волховский горизонт, ЭССР, водопад Кейла (10—0,10%; 5—1,90%). 98 — то же, волховский гор., Ленинградская обл., р. Лызна (10—0,08%; 5—2,4%). 99 — то же, устькутская свита, скв. 9 профиля Усть-Кут — Илим (1—0,23%; 4—1,5%). 100 — то же, пестроцветная свита, р. Юдома, дар Е. Бутакова (1—0,14%; 4—1,5%). 101 — то же, венд?, устьягульская свита, р. Тагул, дар М. С. Якшина (10—0,022%). 102 — то же, волховский горизонт, Ленинградская обл., д. Поповка (10—0,057%). 103 — то же, устькутская свита, Ленский профиль, скв. 169, обр. 38 (10—0,052%; 5—2,50%). 104 — то же, волховский горизонт, Ленинградская обл., Кингисепп (1—0,92%). 105 — то же, устькутская свита, р. Лена, у с. Дельгийское (10—0,12%; 5—0,52%). 106 — то же, пролетарская свита, р. Подкаменная Тунгуска (1—1,76%; 4—5,00%). 107 — там же (1—1,84%; 4—5,50%). 108 — то же, устькутская свита, среднее течение рек Лена и Бирюк (1—0,64%; 4—3,0%). 109 — то же, устькутская свита, р. Лена, у д. Крестовая (10—0,18%; 5—2,60%). 110 — то же, р. Малая Чуя (1—1,13%; 5—0,99%). 111 — то же, устькутская свита, ЯАССР, р. Малая Чуя (1—0,55%; 4—3,01%). 112 — то же, устькутская свита, р. Лена, у с. Дельгийское (1—1,29%; 5—1,60%; 11—0,40%). 113 — там же (1—0,78%; 4—0,45%). 114 — то же, р. Лена, у д. Точильное (1—0,55%; 4—0,56%). 115 — то же, ортоцератитовый горизонт, ЭССР, Ягала (4—3,60%; 5—1,24%; 1—3,60%). 116 — то же, латорпский горизонт, Ленинградская обл., р. Тосно (1—0,72%; 4—0,75%). 117 — то же, ортоцератитовый горизонт, ЭССР, Ягала (1—8,67%; 4—2,40%). 118 — то же, латорпский горизонт, ЭССР, месторожд. Маарду (4—0,05%, 1—0,025%). 119 — там же (1—0,09%; 4—0,18%). 120 — там же (1—0,05%; 4—0,50%). 121 — там же (1—0,09%; 4—0,2%). 122 — то же, латорпский горизонт, ЭССР, водопад Кейла (1—0,07%; 4—0,61%). 123 — то же, волховский горизонт, ЭССР, водопад Кейла (1—0,45%; 4—0,39%). 124 — то же, варангуская пачка, ЭССР, водопад

Кейла (1—0,21%; 4—0,7%). 125 — то же, латорпский горизонт, ЭССР, водопад Кейла (1—0,14%; 4—0,25%). 126 — там же (1—0,09%; 4—0,61%). 127 — то же, волховский горизонт, ЭССР, Ягала (1—0,18%; 4—0,5%). 128 — то же, латорпский горизонт, ЭССР, водопад Кейла (1—0,07%; 4—0,32%). 129 — там же, г. Таллин (1—0,07%; 4—0,5%). 130 — там же, водопад Тьрвае (10—0,02%; 4—0,72%). 131 — то же, латорпский горизонт, Ленинградская обл., Кингисепп (1—0,07%). 132 — там же (1—0,07%). 133 — то же, волховский горизонт, Ленинградская обл., Кингисепп, (1—0,16%; 4—0,75%). 134 — то же, латорпский горизонт, Ленинградская обл., г. Копорье (1—0,07%; 4—0,19%). 135 — там же (1—0,09%; 4—0,19%). 136 — там же (1—0,09%; 4—0,32%). 137 — нижний кембрий, олекминская свита, р. Лена, Алексеевский загон (1—0,46%; 5—9,60%). 138 — гидротермальный селадонит, барчанские слои, г. Барча, Свентокшиские горы, Польша (Kardymowicz, 1960 г.) (1—0,28%). 139 — нижний ордовик, цератопигиевый горизонт, ЛатвССР, скв. Стури, дар Р. Э. Эйнасто (1—0,73%; 4—1,21%). 140 — то же, чуньский ярус, р. Ангара, дар М. Н. Чугаевой (10—0,07%; 4—4,9%). 141 — то же, низы аренга, ЛатвССР, скв. Пилтене, дар Л. Я. Пылма (1—0,7%; 4—1—1,5%). 142 — то же, волховский горизонт, Ленинградская обл., р. Тосно (5—3,35%; 10—0,07%). 143 — современный, Чили-Перуанский шельф вблизи Антофагасто, дар П. Л. Безрукова (12—0,51%; 10—0,40%). 144 — юра, бассейн р. Хатанги, сбор В. А. Захарова (1—0,54%; 4—1,21%; 13 ~ 1%). 145 — верхний рифей, верхи немчанской свиты, северо-восточная часть Енисейского края, р. Уволга, сбор В. Гавриленко (1—0,98%). 146 — там же (1—1,50%). 147 — венд, жербинская свита, р. Лена против устья р. Бол. Патом (1—0,30%). 148 — то же, жербинская свита, р. Лена, у г. Нохтуйска (1—2,38%; 5—2,23%; 12—0,06%). 149 — нижний кембрий, основание устькотуйканской свиты, р. Котуйкан, дар С. Н. Серебрякова (1—0,85%; 5—7,94%; 8—1,39%). 150 — верхний рифей, верхи юсмастакской свиты, р. Котуйкан, дар С. Н. Серебрякова (1—0,17%, 5—2,29%). 151 — нижний кембрий, кыршабактинская свита, Мал. Каратау, сбор В. А. Черепановой (1—25,25%, 4—3,7%; 8—0,50%). 152 — венд?, беркутинская свита, Мал. Каратау, сбор В. А. Черепановой (1—10,99%; 5—8,32%). 153 — нижний кембрий, Подолия, дар Л. Ъ. Дехтяревой (4—1,11%; 8—0,61%; 10—0,12%). 154 — верхняя юра, волжский ярус, р. Анабар, сбор М. Е. Каплана, В. А. Захарова (1—0,60%; 11—2,94%). 155 — там же (1—0,71%; 11—0,80%). 156 — верхняя юра, оксфорд, п-ов Пахса, сбор М. Е. Каплана (1—0,86%; 4—1,81%). 157 — верхний мел, сантон — кампан, р. Хета, сбор М. Е. Каплана (10—0,41%; 11—1,92%; 14—1,27%). 158 — верхняя юра, волжский ярус, п-ов Пахса, сбор М. Е. Каплана (10—0,28%; 11—1,33%; 14—0,60%). 159 — верхняя юра, кимеридж, п-ов Пахса, сбор М. Е. Каплана (14—2,35%; 10—0,15%). 160 — там же (10—0,20%; 14—1,66%). 161 — верхняя юра, волжский ярус, р. Анабар, сбор М. Е. Каплана (10—0,48%; 14—1,01%; 11—2,40%). 162 — современный, экваториальная зона шельфа Западной Африки, сбор Ю. Сенина (10—0,34%; 14—2,20%; 11—1,32%). 163 — нижний мел, апт, с. Цудахар, Дагестан (Горбунова, 1961) (6—1,94%; 7—3,86%; 14—2%). 164 — то же, альб, с. Ханагчай, Дагестан (Бунин, 1968), (6—0,32%; 14—1,39%). 165 — то же, альб, с. Араханы, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,44%). 165а — то же, апт, с. Иха, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,42%). 165б — то же, апт, с. Араханы, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,50%). 166 — то же, апт, Дузлак, скв. 18, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,55%). 167 — то же, апт, Ботлих, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,46%). 168 — то же, баррем, с. Зубутль, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,46%). 169 — то же, баррем, с. Чирката, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,74%). 170 — то же, готерив, с. Харачи, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,54%; 4—25%). 171 — верхний мел, с. Касумкент, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,66%). 172 — то же, с. Касумкент, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,53%). 173 — то же, с. Касумкент, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,60%). 174 — палеоген, р. Уллучай, Дагестан (Бунин, 1968) (12—0,42%). 175 — нижний мел, апт, с. Акуша (Горбунова, 1961) (6—3,06%; 7—3,88%). 175а — верхний мел, альб — сеноман и турон, Кызылкум (Бабаев, 1954). 176 — палеоген, средний сармат, скв. 4392, гл. 43—45 м (Баранова, 1961). 177 — то же, олигоцен, скв. 4400, гл. 57,5 м (Баранова, 1961) (1—0,25%). 178 — то же, олигоцен, скв. 4392, гл. 52—55 (Баранова, 1961) (1—0,39%; 12—0,07%). 179 — то же, олигоцен, скв. с. Заря, гл. 69—70 м (Баранова, 1961) (1—0,11%; 12—0,48%). 180 — третичная,

пильская свита, миоцен (Бродская, 1959) (10—0,11%). 180а — то же, пильская свита, миоцен (Бродская, 1959) (10—0,21%). 181 — верхний девон, р. Дон, устье Семилукского лога (Викулова, Звягин, Иогансен, Михеев, 1952). 182 — палеоген, олигоцен (Микей, 1956). 183 — третичная, Трактимирово IV, Киевская обл. (Глинка, 1896). 183а — мел, Насоново II (около Смоленска) (Глинка, 1896). 184 — третичная, эоцен, Урал III (1—0,79%; 15—0,053%) (Глинка, 1896). 185 — верхний мел, Пады I, г. Саратов (Глинка, 1896). 185а — юра, Черновское (г. Горький) (Глинка, 1896). 185б — то же, Косолапово VIII (г. Горький) (Глинка, 1896). 185г — то же, Карпово VI (г. Калуга) (Глинка, 1896). 185д — то же, Карпово VII (г. Калуга) (Глинка, 1896). 186 — ордовик, Удrias X (Глинка, 1896). 187 — нижний мел, верхний апт, р. Баксан (Горбунова, 1961) (6—0,93%; 16—3,60%; 7—3,74%). 188 — то же, нижний альб, р. Черек (Горбунова, 1961) (1—2,03%; 6—0,90%; 7—5,40%; 16—3,89%). 189 — нижний альб, р. Урух (Горбунова, 1961) (1—1,13%; 6—1,64%; 16—3,05%; 7—4,34%). 190 — то же, валажжин, с. Новоселки (Горбунова, 1950) (6—2,89%; 1—2,90%; 7—4,80%; 12—0,12%). 191 — верхняя юра, с. Новоселки (Горбунова, 1950) (6—2,34%; 10—0,72%; 1—1,05%; 12—0,10%; 7—5,19%). 192 — то же, волжский, с. Лопатино (Горбунова, 1950) (1—0,68%; 10—0,94%; 12—0,10%; 7—5,44%; 6—4,63%). 193 — то же, Киммеридж, с. Ипатьево (Горбунова, 1950) (7—6,09%). 194 — то же, оксфорд (Горбунова, 1950), I (6—10,43%; 7—8,31%; 8—0,85%). 195 — то же, оксфорд, с. Новоселки (Горбунова, 1950) (6—17,62%; 7—10,08%). 196 — то же, оксфорд (Горбунова, 1950) (6—14,25%; 1—1,19%; 7—9,71%). 197 — то же, оксфорд (Горбунова, 1950) (6—0,50%; 7—9,27%; 6—17,87%). 198 — нижний мел, альб, Симферополь (Гриваков, 1966) (1—0,92%). 199 — то же, альб, с. Курекое (Гриваков, 1966) (1—0,32%). 200 — то же, г. Кубалач (Гриваков, 1966) (1—0,18%). 201 — верхняя юра, фосфоритовый горизонт, Рязанская губерния (Григорьев, 1882). 202 — четвертичная?, р. Ирша, с. Пинязевичи (Дядченко, Хатунцева, 1955). 203 — то же, г. Малин (Дядченко, Хатунцева, 1955). 204 — нижний мел, валажжин, Лопатинское месторожд. (Желонкин, 1938) (14—19,74%; 10—4,67%; 9—0,75%). 205 — верхняя юра, волжский, Лопатинское месторожд. (Желонкин, 1938) (14—3,73%; 10—2,34%; 9—0,45%). 206 — верхний мел, кампан, г. Саратов (Желонкин, 1938) (4—3,00%). 207 — мезозой, один их районов Севера (Запорожцева, 1954) (10—0,14%; 12—0,25%; 7—5,77%). 208а — верхняя юра (А. В. Казаков, 1938) (4—3%; 1—10,53%). 208 — нижний ордовик, Маарду, ЭССР (Г. А. Казаков, 1962). 209 — нижний мел, Москва, Ленинские горы (Г. А. Казаков, 1962) (4—1,0%). 210 — то же, р. Лаба, Северный Кавказ (Юхневич, Казаков, Карякин, 1965). 211 — рифей, Оленекское поднятие (Юхневич, Казаков, Карякин, 1965). 212 — то же, Оленекское поднятие (Казаков, Теплинский, 1966) (11—0,33%; 17—0,20%). 213 — нижний мел, скв. Нида, гл. 163 (Каждан, 1966) (14—0,31%; 10—0,07%; 11—0,17%). 214 — верхний мел, сеноман, скв. Перлоя, гл. 159,3 м (Каждан, 1966) (11—0,42%; 1—0,86%). 215 — мел, скв. Таученис, гл. 163 м (Каждан, 1966) (14—1,78%; 10—0,816%; 11—1,05%; 12—0,199%). 215а — верхний мел, сеноман, скв. Жальгирей, гл. 122 м (Каждан, 1966) (10—0,26%; 11—0,33%; 14—0,95%; 12—0,048%). 215б — нижний мел, скв. Нида, гл. 122,5 м (Каждан, 1966) (10—0,375%; 14—0,89%; 12—0,041%; 11—0,11%). 216 — мел, скв. Поддубное, гл. 252 м (Каждан, 1966) (11—0,89%; 1—0,32%; 4—0,20%). 217 — то же, скв. Таученис, гл. 165 м (Каждан, 1966) (4—1,50%; 1—0,62%; 11—0,2%). 218 — верхний мел, ганькинская свита, р. Тым, скв. 10-к, обр. 14 (Казанский, 1963) (4—0,41%; 9—0,06%). 219 — то же, славгородская свита, р. Тым, скв. 10-к, обр. 16 (Казанский, 1963) (4—0,36%; 9—0,06%). 220 — то же, славгородская свита, р. Чузик, скв. 4-к, там же (4—0,14%; 9—1,10%). 221 — то же, ганькинская свита, Бакчарская площадь, скв. 1-к, там же. 222 — Тироль, Monte Baldo (Костылева, 1926). 223 — ордовик, Ленинградская обл., д. Гостилово (Костылева, 1926). 224 — средний ордовик, р. Подкаменная Тунгуска, Гурьевское месторожд. (Красильникова, 1959). 225 — верхний мел? палеоген?, Одесская обл., хутор Веселый (Кропачева, Власов, Давидич, 1968). 226 — то же, р. Днепр, с. Миньковцы (Кропачева, Власов, Давидич, 1968). 227 — то же, сеноман, Крым, скв. 301, гл. 640 м (Кропачева, Власов, Давидич, 1968). 228 — Вольный, г. Горынь (Лазаренко, 1956). 229 — верхний — нижний мел, альб — сеноман, КМА, Лебедянский уч. (Лазаренко, 1958). 230 — там же. 231 — верхний — нижний мел, альб — сеноман, КМА, Коробковский уч. (Лазаренко, 1958). 232 —

там же. 232а — верхний мел, сеноман, Новая Ушица, р. Калюс (Малышева, 1950) (1—1,55%; 8—0,7%). 232б — третичная, олигоцен, Румыния, долина Красна (а) (Мареш И., Мареш И., 1961). 233 — там же (б). 234 — третичная, олигоцен, Румыния, холм Визуинь (Мареш И., Мареш И., 1961). 235 — то же (б). 237 — третичная, олигоцен, Румыния, долина Теляжен (Мареш И., Мареш И., 1961). 238 — то же, олигоцен, Румыния, долина Добреси (Мареш И., Мареш И., 1961). 239 — то же, олигоцен, харьковский ярус, правобережье р. Днепра (Махинин, 1951). 240 — то же (Махинин, 1951). 241 — то же, олигоцен, харьковский ярус, с. Кочережки, Днепропетровская обл. (Микей, 1956). 242 — там же (Микей, 1956). 243 — неоген, миоцен, сарматский ярус, МССР (Мурзаев, Хубка, 1963). 243а — то же, МССР (Мурзаев, Хубка, 1963). 244 — третичная, верхний палеоцен, ГССР, с. Цебельда (Насидзе, 1966) (1—0,52%; 12—0,37%; 15—0,032%). 245 — то же, олигоцен, ГССР, с. Агви (Насидзе, 1966) (1—0,82%; 12—0,38%; 15—0,012%). 246 — верхний мел, сеноман, р. Цкалцителя, окр. Кутаиси (Насидзе, 1966) (1—4,99%; 8—0,6%; 15—0,006%; 4—2%). 247 — там же (1—7,08%; 8—0,6%; 15—0,012%; 4—3%). 248 — нижний мел, альб, р. Чумателети; ГССР (Насидзе, 1966) (1—1,09%; 12—0,13%; 15—0,018%). 249 — верхний мел, сеноман, с. Гумбра, ГССР (Насидзе, 1966) (1—0,54%; 8—0,3%; 15—0,004%). 250 — то же, альб, с. Карагоули, ГССР (Насидзе, 1966) (1—0,54%; 8—0,36%; 4—2,5%). 251 — то же, сеноман, с. Челиагеле, ГССР (Насидзе, 1966) (1—1,09%; 8—0,8%; 15—0,004%). 252 — то же, сеноман, с. Гвиара, ГССР (Насидзе, 1966) (1—0,32%; 8—0,6%; 15—0,008%). 253 — то же, сеноман, с. Шкмери, ГССР (Насидзе, 1966) (1—0,73%; 8—0,5%; 15—0,004%). 254 — палеоген, пролейская свита (Носов, Богокина, 1959) (1—0,6%; 12—0,14%). 255 — то же, царичинская свита (Носов, Богокина, 1959) (12—0,03%). 256 — то же, бачакская свита (Носов, Богокина, 1959) (12—0,12%). 257 — мел, Алты-агача, АзССР (Османова, 1966) (12—0,80%). 258 — верхний мел, верхи сеномана, Ружанка, Центральные Судеты (Пахуцкий, Лазаренко, Феношина, 1961). 259 — то же, маастрихт, г. Саратов, Лысая гора (Пилипенко, 1928) (1—1,71%). 260 — там же (1—1,26%). 261 — там же (1—1,93%). 262 — там же (1—1,40%). 263 — там же (Пилипенко, 1935). 264 — там же (1—0,53%). 265 — верхняя юра, верхневожжский, Егорьевск (Пилипенко, 1935) (1—0,25%). 266 — верхний мел, маастрихт, гора Дурман (Пилипенко, 1935) (1—0,96%; 14—4,0%). 267 — то же, г. Саратов (Пустовалов, 1940). 267а — палеоген, Урал, Новолялинский район (Рабинович, Ренгартен, 1942) (1—0,32%). 268 — нижний мел, альб, Иджеванский хребет (Сайтон, Хургудян, 1965). 269 — палеоцен, сумгаитская свита, гора Ильхидаг, АзССР (Селиманханов, Сафаров, 1964) (8—0,85%). 270 — палеоцен? Ямненские песчаники, гора Сколе (Феношина, 1961). 271 — средний миоцен, барановские слои, скв. Любень Великий (Феношина, 1961) (9—0,35%). 272 — там же (9—0,49%). 273 — верхний эоцен, киевская свита (Феношина, 1969) (13—0,61%; 14—0,8%; 11—0,42%; 10—0,12%; 12—1,19%). 274 — там же (11—1,16%; 10—0,27%). 274а — верхний мел, Подолия (Феношина, Геренчук, Цвик, 1966) (10—0,16%). 275 — верхний мел — даний, Кызыл-Сай (Формозова, 1949) (1—1,15%). 276 — там же (1—1,62%; 12—0,5%). 277 — палеоген, Кызыл-Сай (Формозова, 1949) (1—0,92%). 278 — нижний мел, р. Белая, Северный Кавказ (Шамрай, Радушев, 1959) (10—0,97%; 14—2,30%; 12—1,10%). 279 — верхний палеоцен, Крым, р. Кача (Шехоткин, 1971) (10—0,07%). 280 — нижний эоцен, Крым (Шехоткин, 1971) (10—0,04%). 281 — там же (10—0,04%). 282 — там же (10—0,20%). 283 — там же (10—0,07%). 284 — там же (10—0,05%). 285 — там же (10—0,04%). 286 — средний эоцен, Крым (Шехоткин, 1971) (10—0,11%). 287 — верхний мел — даний, Крым (Шехоткин, 1971) (10—0,08%). 288 — там же (10—0,09%). 289 — там же (10—0,05%). 290 — нижний мел, валанжин, Русская платформа (Холодов, Горский, Казанский, 1966) (1—4,42%; 8—0,6%). 291 — верхний мел, маастрихт, Бакчар (Николаева, 1967) (10—0,20%; 15—0,09%). 292 — там же (10—0,08%; 15—0,04%). 293 — нижний мел, альб, Болгария, район Вратца (Алексиев, 1958). 294 — там же (10—0,04%). 295 — нижний мел, альб, Болгария, район г. Вратца (Алексиев, 1958). 296 — там же (10—0,04%). 297 — там же (1—0,20%). 298 — там же (10—0,03%). 299 — юра, Болгария, Типчинрах (Atanasov, 1962). 300 — верхний мел, низы сеномана, Израиль (Bent or Kastner, 1965) (1—0,18%). 301 — там же (1—0,3%; 4—0,65%). 302 — там же (1—

0,20% (4—0,54%). 303 — там же (4—0,54%). 304 — нижний мел, Израиль (Bentor, Kastner, 1965) (10—0,15%). 305 — там же (10—0,05%; 4—0,34%). 306 — эоцен, Венгрия (Bondor, 1960) (10—0,05%; 4—2%). 307 — палеоген, средний эоцен, Венгрия, Северо-Западные горы (Bondor, 1960) (1—0,36%; 4—4%). 308 — то же, эоцен, США, Калифорния (Burst, 1958). 309 — нижний ордовик, цераптопигиевый горизонт, Швеция (Burst, 1958). 309a — верхний мел, Техас, США (Burst, 1958). 310 — палеоген, эоцен, формация Пирсон, Техас, США (Burst, 1958). 311 — верхний мел, формация Новесинк, Нью-Джерси, США (Burst, 1958). 312 — палеоген, эоцен, формация Баши, США, Алабама (Burst, 1958). 312a — кембрий, формация Франкония, США, Висконсин (Burst, 1958). 313 — то же, формация Bonne Terre, США, Висконсин (Burst, 1958). 314 — современный, 34°13' ю. ш. 151°38' в. д., гл. 410 фат. (Murray, Renard, 1891). 315—317 — там же. 318 — современный, 6°53' с. ш. 81°42' з. д., гл. 556 фат. (Caspari, 1909). 319 — то же, 34°38' ю. ш. 8°33' в. д., гл. 110 фат. (Caspari, 1909). 320 — Вайоминг, США (Clarke, Steiger, 1910). 321 — Нью-Джерси, США (Cook, 1868) (6—4,30%; 10—1,72%; 12—0,87%). 322 — там же (1—2,34%; 12—0,72%; 6—4,10%). 323 — там же (1—2,28%; 12—1,12%; 6—0,85%). 324 — там же (1—1,42%; 12—0,43%; 6—0,40%). 325 — современный, 38°22' с. ш., 123°24' з. д., гл. 317 м (Collet, Lee, 1906). 326 — мел, Италия, п-ов Салентина (Dell'Anna, 1964). 327 — (Callicher, 1935) (10—0,11%) 328 — неоген, плиоцен, Голландия, Антверпен (Dewalque, 1874). 329 — мел, Шотландия, Ashgrove (Dewalque, 1874). 330 — современный, 34°13',6' ю. ш., 18°7' в. д., гл. 217 м (Gümbel, 1886). 331 — Германия, Брионе (Gümbel, Schneider, 1899). 332 — нижний ордовик, Швеция, Эланд (Hadding, 1932). 333 — то же, Швеция, Эстерготланд (Hadding, 1932). 334 — там же. 335 — нижний ордовик, Швеция, Делекарлия (Hadding, 1932). 336 — ранний — средний эоцен, Швеция, Скания (Hadding, 1932). 337 — сенон, Швеция, Скания (Hadding, 1932). 338 — Англия, Суссек Левес (Hallimond, 1920—1922). 339 — юра, Германия (Haushofer, 1886). 340 — мел, Германия (Haushofer, 1886). 341—342 — там же. 343 — Германия (Haushofer, 1886). 344—345 — там же. 346 — верхний мел, сеноман, Франция, Гавр (Haushofer, 1867) (5—0,57%; 4—0,54%). 347 — кембрий, формация Bonne Terre, США (Hendrick, Poss, 1941) (10—0,12%). 348 — третичный, эоцен, Бельгия (Hoebeke, Dekeyser, 1955). 349a — четвертичный, Канада, Квебек (Hintze, 1897). 350 — третичный, Новая Зеландия (Hutton, Seeley, 1941). 351—358 — там же. 359 — неоген, формация Кокусей, о. Тайвань (Kono, 1937) (11—0,63%; 12—0,23%). 360 — то же, о. Тайвань (Ichimura, 1940) (10—0,14%). 361 — верхняя юра, формация Моррисон (Keller, 1958) (10—0,37%). 362 — Kubovics, 1964 (10—0,03%, 11—0,12%). 363 — США, Нью-Джерси (Mansfield, 1922) (10—1,06%; 11—0,56%). 364 — США, Нью-Джерси (Mansfield, 1922) (10—0,27%; 11—0,30%). 365 — палеоцен, США, Нью-Джерси (Mansfield, 1922) (10—1,70%; 11—0,88%; 14—2,10%). 366 — там же (10—0,31%; 11—0,36%; 14—0,52%). 367 — третичный, США, Нью-Джерси (Mansfield, 1922) (10—0,34%; 11—0,15%; 14—0,65%). 368 — там же (10—0,27%; 11—0,30%; 14—0,34%). 369 — там же (10—1,06%; 11—0,56%; 14—0,60%). 370 — (Niggli, Falsy 1922—1923). 371 — (Niggli, Falsy, 1922—1923). 372 — (Niggli, Falsy, 1922—1923). 372a — (Niggli, Falsy, 1922—1923). 373 — современный, шельф Новой Зеландии (Norris, 1964) (14—1%; 10—0,7%; 12—0,1%). 374 — мел (Morozewicz, 1909). 375 — (Johnsen, 1912). 376 — (Oakley, 1943). 377 — мел, Италия (Pirani, 1963) (14—1,37%; 11—0,96%; 10—0,12%). 378 — мел? Италия (Pirani, 1963) (14—1,52%; 11—0,67%; 10—0,33%). 379 — там же (14—0,85%; 10—0,30%; 11—0,39%). 380 — (Porrenga, 1968). 381 — верхний мел, сенон, Швеция, Скания (Sahlbom, 1916). 382 — современный, дельта р. Нигер (Porrenga, 1967) (10—0,18%; 18—0,6%). 383 — там же (10—0,24%; 18—0,5%). 384 — там же (10—0,11%; 18—1,3%). 385 — верхний мел, Франция, Villers (Sabatier, 1944). 386 — третичный, Франция, Cuise (Sabatier, 1944). 387 — нижний мел, Франция, Puget (Sabatier, 1944). 388 — нижний ордовик, Швеция, Эланд (Sahlbom, 1915) (10—1,35%). 389 — третичный, Новая Зеландия (Seed, 1965) (10—0,15%). 390 — там же (10—0,14%). 391 — там же (10—0,19%). 392 — неоген, плейстоцен, США, Калифорния (Schneider, 1928). 393 — кембрий, США, Висконсин (Schneider, 1928). 394 — верхний мел, США, Нью-Джерси (Schneider, 1928). 395 — верхний кембрий, формация Тремело, США, Висконсин (Schneider, 1928). 396 — мел, Фолкстоун, США, Северная Каролина (Schneider, 1928). 397 — палеоген — нижний олигоцен, БССР, Гродно

(Smirnov, 1907). 398 — палеоген, олигоцен, Львовская обл. (Smulikowski, 1924) (10—0,90%). 399 — там же (10—4,47%; 11—0,36; 14—5,61%). 400 — гора Сколе, Львовская обл. (Smulikowski, 1936). 401—402 — там же. 403 — Польша, Завихоста (Tokarski, Oleksynowa, 1957). 404 — палеоген, эоцен, Татры, Чехословакия (Tutnau Morawska, 1959). (10—0,23%; 12—0,30%). 405 — палеоген, верхний олигоцен, ФРГ (Valeton, 1956). 406 — там же. 407 — там же. 408 — (Wolff, 1967) 10—0,20%; 11—0,05%). 409 — верхний мел, Венесуэла (Warshaw, 1957). 410 — мел, Калининградская обл. (Kurische, Nehrung, 1908). 411 — там же. 412 — (Wolff, 1967) (10—0,24%; 11 < 0,5%). 413 — там же (10—0,26%; 11—0,5%). 414 — там же (10—0,31%; 11—0,5%). 415 — там же (10—0,24%; 11—0,5%). 416 — там же (10—0,29%; 11—0,5%). 417 — там же (10—0,35%; 11—0,5%). 418 — там же (10—0,73%; 11—0,5%). 419 — там же (10—0,21%; 11—0,5%). 420—440 — мел, Чехословакия (Tyrolerova, 1961). 420: (10—0,08%); 421: 10—0,05%; 422: 10—0,05%; 423: 10—0,09%; 424: 10—0,05%; 425: 10—0,08%; 426: 10—0,12%; 427: 10—0,05%; 428: 10—0,12%; 429: 10—0,15%; 430: 10—0,10%; 431: 10—0,08%; 432: 10—0,09%; 433—435: 10—0,08%; 435a: 10—0,35%; 435b: 10—0,10; 15—5%; 436: 10—0,03%; 436a: 10—0,08%; 437: 10—0,04%; 438: 10—0,45%; 14—5%; 439: 10—0,05%; 440: 10—0,07%. 441 — современный, США, Монтерейский залив (Galliger, 1935) (10—0,18%). 442 — третичный, палеоген, БССР, Гродно (Hendricks, Ross, 1941). 443 — то же, эоцен, США, Техас (Schneider, 1927) (10—9,7%; 14—12,3%). 444 — то же, верхний олигоцен, Румыния (Atanasov, 1953). 445 — то же, эоцен, Англия, Хоббем (Harvey, 1943) (19—0,03%; 20—0,02%; 10—0,04%; 9—0,03%). 446 — то же, Япония (Takahashi, 1939). 447 — верхний мел, сенон, р. Днестр, г. Буянов (Kamprioni, Zakrzewska, 1937) (10—0,33%; 11—0,98%; 14—1,58%). 448 — то же, маастрихт, г. Саратов, гора Лылая (Пилипенко, 1927) (1—1,59%) 449 — то же, США, Сивилл, Нью-Джерси (Mansfield, 1920) (10—0,27%; 11—0,30%; 14—0,34%). 450 — то же, США, Нью-Джерси (Mansfield, 1920) (10—1,06%; 14—0,60%; 11—0,56%). 451 — то же, Япония, о. Хоккайдо (Hendricks, Ross, 1941). 452 — нижний ордовик, Швеция, Эланд (Sahlbom, 1916) (1—9,50%). 453 — то же, р. Свирь [Kurffer, 1870]. 454 — мел, Чехословакия (Tyrolerova, 1961) (10—0,10%). 455 — там же (10—0,08%). 456 — современный, Япония, о. Хонсю, залив Аомори (Takahashi, 1929) 10—0,21%; 5—0,35%). 457 — там же (10—0,42%). 458 — там же (10—0,32%). 459 — там же (10—0,29%). 460 — там же (10—0,31%; 9—0,23%). 461 — там же (10—0,27%; 9—0,32%). 462 — нижний ордовик, Онтика, северо-запад Русской платформы (Kurffer, 1870). 463 — о. Гоцо, Средиземное море (Bamberger, 1877). 464 — Шотландия, Эллин (Heddle, 1879). 465 — French Greek (Renerr, Schoenfeld, 1884). 466 — США, Нью-Джерси (Hunt, 1863). 467 — Миссисипи, Красная птица (Hunt, 1863). 468 — скв. Завалье, гл. 90—94 м (Малкова, 1956) (19—0,03%). 469 — там же (19—0,03%). 470 — Волянь (базальт) (Kamienske, 1929). 471 — Италия, Везувий (Maegdefrau, Hofman, 1938). 472 — Крым, Карадач Maegdefrau, Hofman, 1938). 473 — Тайпорт (Maegdefrau, Hofman, 1938). 474 — Scuis Mohr (Maegdefrau, Hofman, 1938). 475 — пузыристый базальт, США, Рено, Невада (Hendricks, Ross, 1941). 476 — амигдалоидная масса в базальте, Италия, Бретоника, Монте-Балдо (Hendricks, Ross, 1941). 477 — базальт, Нью-Мехико, Сендовел, США (Hendricks, Ross, 1941). 478 — Мадагаскар (Hendricks, Ross, 1941). 479 — базальт и базальтические туфы, США, Аризона, Вейл (Hendricks, Ross, 1941). 480 — миндалекаменный базальт, Эритрея, проход Тозелли (Scherillo, 1935). 481 — пустоты в базальте, Ирландия, Гранте Косвей (Scherillo, 1935). 482 — базальт, Ирландия, Гранте Косвей (Scherillo 1935) (6—4%). 483 — трещины в железистом кварците, УССР, Кривой Рог (Сердюченко, 1956). 484 — амигдалоиды в базальте, США, р. Винд, Вашингтон (Wise, Eugster, 1964). 485 — 80 км к северо-западу от г. Курска (Судовикова, 1956). 486 — кора выветривания базальтов, УССР, Западная Волянь, Долгое поле (Шипкина, 1959). 487 — кора выветривания базальтов, УССР, Западная Волянь, Берестовец (Шипкина, 1959). 488 — там же. 489 — полости в базальтических туфах, Турция, Зонгульдак (Bayramgil, Hügi, Nowacki, 1952). 490 — то же, Сицилия, Палермо (Scherillo, 1935). 491 — базальт, УССР, Западная Волянь, Берестовец (Kamienski, 1929). 492 — эоцен, США, Нью-Джерси (Mansfield, 1923) (1—0,44%; 12—0,41%). 493 — Володарско-Волянский район (Бучинска, Кондрачук, 1965) (10—0,11%; 12—0,30%). 494 — третич-

ный, Сахалин, п-ов Шмидта (Бродская, 1959). 495 — Володарско-Вольнский район (Бучивская, Кондрачук, 1965) (10—0,12%; 12—0,17%). 496 — неоген, миоцен, аракайская свита, восточное побережье п-ова Курильон (Занюков и др., 1968) (10—0,06%; 9—0,03%). 497 — неоген, миоцен, Южный Сахалин (Занюков и др., 1968). 498 — свита поронай, Япония, о. Хоккайдо (Занюков и др., 1968). 499—(Могаровский, 1963). 500 — Невада, близ Рено (Фостер, 1959). 501 — маастрихт, северная окраина Донбасса (Шуменко, Кац, 1970). 502 — юго-западные отроги хребта Гиссар (Шведученко, 1966). 503 — турон, Богемия (Симбалникова, 1970) (1—1,22%; 21—0,02%). 504 — сеноман, Богемия (Симбалникова, 1970) (1—0,37%; 21—0,072%). 505 — там же (1—0,46%; 21—0,008%). 506 — там же (1—0,41%; 21—0,02%). 507 — турон, Богемия (Симбалникова, 1970) (1—0,46%; 21—0,032%). 508 — сеноман, Богемия (Симбалникова, 1970) (1—0,33%; 21—0,02%). 509 — там же (1—0,39%; 21—0,032%). 510 — там же (1—0,23%; 21—0,03%). 511 — там же (1—0,35%; 21 — следы). 512 — там же (1—0,28%; 21 — следы). 513 — там же (1—0,39%; 21—0,02%). 514 — турон, Богемия (Симбалникова, 1970) (1—0,30; 21 — следы). 515 — сеноман, Богемия (Симбалникова, 1970) (1—0,34%; 21—0,01%). 516 — там же (1—0,55%; 21—0,01%). 517 — турон, Богемия (Симбалникова, 1970) (1—0,44%; 21—0,01%). 518 — там же (1—0,62%; 21 — следы). 519 — четвертичный, плато Руссильон (Caillere, Monaco, 1971). 520—521 — там же. 522 — рифей, стрельногорская свита, Туруханское поднятие (Лебедев, 1969). 523—525 — там же. 526 — верхний мел (Фирсов, Сухорукова, 1968) (10—0,07%). 527 — ордовик, Прибалтика (Феношина, Геренчук, Цвик, 1966) (10—0,38%). 528 — то же, Канада, Квебек (по ссылке Костылевой, 1926). 529 — УССР, Долгое поле (Шашкина, 1959) (10—0,50%). 530 — там же (10—0,50%). 531 — БССР, Берестовец (Шашкина, 1959). 532 — неоген, миоцен, пильская свита, Сахалин, п-ов Шмидта (Занюков и др., 1968). 533 — Курская магнитная аномалия (Фостер, 1959). 534 — четвертичный, северо-запад Испании (Caillere Lamboy, 1970). 535—547 — там же. 548 — (Nogihiko, Susumu, Toshio, 1971). 549 — миоцен? Знаменская свита, Западно-Сибирская низменность, дар Е. И. Евдокимова (10—0,37%). 550 — Миоцен? Знаменская свита, Западно-Сибирская низменность, дар С. И. Черноусова (10—0,18%; 11—2,40%). 551 — там же (10—0,24%; 4—5%). 552 — там же (10—0,31%; 4—3%; 22—2%). 553 — там же (4—1,8%). 554 — верхний мел, сеноман, Вольнь (Феношина, Василевская, 1972). 555 — то же, сеноман, Подолия (Феношина, Василевская, 1972). 556—558 — там же. 559 — палеоген, Ростоцье, Львовская обл. (Феношина, Василевская, 1972). 559а — стрельногорская свита, рифей («Рифейские отложения», 1974). 560—570 — нижний кембрий, р. Рассоха, западный склон Анабарского поднятия. 571 — то же, р. Юдома, ЯАССР. 572 — то же, р. Мая, ЯАССР. 573 — то же, р. Базаиха, дар В. Ю. Шенфеля. 574 — то же, р. Фомич, западный склон Анабарского поднятия, сбор Л. Н. Репиной. 576—578 — юра, Хагангская впадина, образцы М. Е. Каплана. 579—582 — базальты, Италия (Mezzeti, Pirani, 1972). 583 — базальты (Wells, 1937). 584 — глауконит (Ross, 1926). 585 — миоцен, глауконит (Taddeucci, 1967). 586 — глауконит (Mezzadri, 1966). 587—602 — мел, глауконит (Горбунова, 1973).

Под H_2O^+ понимается вода, определяемая разными методами, в том числе и как потери при прокаливании.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение		3
Глава 1.	Кристаллохимические особенности минералов группы глауконита	
§ 1.	Развитие представлений о кристаллохимических особенностях и структуре минералов группы глауконита	6
§ 2.	Общая оценка фактического материала	17
§ 3.	Отбраковка и пересчет анализов на кристаллохимическую формулу	24
§ 4.	Общая характеристика задачи статистических исследований кристаллохимических особенностей глауконитов	29
§ 5.	Систематизация минералов группы глауконита по слагающим их элементов для статистической обработки	30
§ 6.	Соотношение катионов в минералах группы глауконита	32
§ 7.	Классификация и номенклатура минералов группы глауконита. Основные различия минералов осадочного и гидротермального генезиса	42
§ 8.	Сумма октаэдрических катионов и «степень дикоэдричности» минералов группы глауконита	47
§ 9.	«Идеальные» слюды группы глауконита и их гидратированные разновидности	51
§ 10.	Физические свойства минералов группы глауконита и их соотношение с химическим составом	62
Глава 2.	Изменения глауконита в экспериментальных и природных условиях	
§ 1.	Экспериментальные данные по изменению глауконита	78
	Измельчение	78
	Кислотная обработка	79
	Выщелачивание калия	80
	Окисление	80
	Термическая обработка	81
	Обменные реакции	85
§ 2.	Химические изменения минералов группы глауконита в природных условиях	87
	Окисление и восстановление железа	88
	Ожелезнение глауконита	91
	Обогащение глауконита алюминием (оглеение)	95
	Обогащение МГГ магнием при вторичной доломитизации пород	99
	Гидросилизация и дегидросилизация глауконита	101
	Гидратация и дегидратация	103
	Привнос и вынос калия	109
Глава 3.	Химический состав и генезис минералов группы глауконита	114
§ 1.	Задача изучения химического состава МГГ в осадочных формациях	115
§ 2.	Изменение состава МГГ с возрастом (макро- и малые элементы)	117
§ 3.	Химический состав МГГ в группах терригенных и терригенно-карбонатных формаций	139
§ 4.	Формальные признаки зерен глауконита и их генетическое значение	145
§ 5.	Глауконит в донных осадках океана	151
	Карбонатно? — терригенно-кварцевые формации глауконитоносные	152
	Формации терригенно-вулканогенные кремнисто-глинистые глауконитоносные	161
	Изотопный возраст, химический состав глауконитов и некоторые генетические выводы	165
§ 6.	Минералы группы глауконита в осадочных формациях	170

Третичные формации	170
Меловые формации	179
Юрские формации	192
Нижнепалеозойские формации	193
Докембрийские формации	206
Обсуждение результатов	208
§ 7. Генезис минералов группы глауконита и их возможности как индикаторов эволюции солености Мирового океана	221
§ 8. Пригодность минералов группы глауконита для изотопного датирования :	229
Заключение	240
Литература	242
Приложение 1. Фототаблицы зерен МГГ	265
Приложение 2. Анализы химического состава МГГ	284

Ирина Владимировна Николаева
МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА
В ОСАДОЧНЫХ ФОРМАЦИЯХ

Ответственный редактор
Александр Леонидович Яншин

Редакторы *Н. Н. Иванова, Е. С. Иванова*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *Н. А. Пискун*
Технический редактор *А. В. Семкова*
Корректоры *Э. Д. Сабитова, А. А. Надточий*

Сдано в набор 28 сентября 1976 г. Подписано в печать 10 июня 1977 г. МН 01536. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 1. 19 печ. л. + 1,25 печ. л. на мел. бум. 28,3 усл. печ. л. 24 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз. Заказ № 269. Цена 2 р. 90 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.