

УДК 551

СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГЛАУКОНИТ-ИЛЛИТОВОГО РЯДА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Mg ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕРХНЕГО ПРОТЕРОЗОЯ ВОСТОЧНОЙ И СЕВЕРНОЙ СИБИРИ

© 2024 г. Б. А. Сахаров^{a,*}, Т. А. Ивановская^{a,**}, В. А. Дриц^{a,***}, А. Т. Савичев^{a,****}

^aГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

*e-mail: sakharovb@gmail.com

**e-mail: ivanovskayatata@mail.ru

***e-mail: victor.drits@mail.ru

****e-mail: savichev.1947@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

После доработки 26.03.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Впервые на современном уровне проведено обобщение ранее изученных и новых литолого-минералогических и структурно-кристаллохимических характеристик глобулярных слоистых силикатов (ГСС) глауконит-иллитового ряда с повышенным содержанием Mg из разрезов верхнего протерозоя Восточной и Северной Сибири (Учуро-Майский регион, Анабарское поднятие). Классификация глауконит-иллитовых минералов проведена согласно рекомендациям Международных Номенклатурных Комитетов по слюдам и глинистым минералам, а также на основе литературных и собственных данных. Степень алюминиевости минералов ($K_{Al} = {}^VI Al / [{}^VI Fe^{3+} + {}^VI Al]$) глауконит-иллитового ряда варьирует от 0.40 до 0.85, содержание катионов Mg и K изменяется от 0.51 до 0.75 и от 0.63 до 0.80 ф.е. (формульных единиц) соответственно. Методом моделирования дифракционных картин ориентированных и неориентированных препаратов в верхнепротерозойских ГСС определены: содержание разбухающих слоев (4–10%), их типы (слюдистые, смектитовые, хлоритовые), характер чередования (фактор ближнего порядка $R = 0$), параметры элементарной ячейки $c \sin \beta$, $c \cos \beta / a$, среднее значение параметра b (9.018–9.074 Å). Обсуждается проблема определения параметра $c \cos \beta / a$ от дефектных структур ГСС. Рассматриваются обстановки глауконитообразования в верхнепротерозойских бассейнах и их влияние на структурно-кристаллохимические особенности магнезиальных ГСС.

Ключевые слова: глобулярные слоистые силикаты, структурно-кристаллохимические особенности, верхний протерозой, венд, средний и нижний рифей, моделирование дифракционных картин

DOI: 10.31857/S0024497X24050046 **EDN:** YPNLMM

Глаукониты в породах различного типа и возраста, как правило, образуют зерна глобулярной формы с микроагрегатной внутренней структурой и сложены диоктаэдрическими слюдистыми минералами, у которых в октаэдрических сетках 2 : 1 слоев преобладающим катионом является Fe^{3+} . По сравнению с другими слюдами они являются низкозарядными (слоевой заряд ≈ 0.60 – 0.85 на формульную единицу (ф.е.) при расчете на анионный состав $O_{10}(OH)_2$); для них характерно широкое разнообразие изоморфных замещений катионов в октаэдрических сетках 2 : 1 слоев.

Классификация и номенклатура низкозарядных К-диоктаэдрических слюдистых минералов до настоящего времени остается неоднозначной. В статье используется обобщенная классификация этих минералов, в которой учитываются рекомендации Международных номенклатурных комитетов по слюдам и глинистым минералам (IMA и AIPEA) [Rieder et al., 1998; Guggenheim et al., 2006] и результаты авторов настоящей статьи, основанные на многолетних исследованиях представительной коллекции образцов из отложений верхнего протерозоя [Ивановская и др., 1989, 2015; Дриц и др., 2010, 2013; Zviagina et al., 2017].

В соответствии с этой обобщенной классификацией, в основе которой лежит степень алюминиевности ($K_{Al} = {}^VIAl / [{}^VIFe^{3+} + {}^VIAl]$), К-октаэдрические слюдястые минералы образуют изоморфные ряды и подразделяются на пять групп: 1) иллиты (в том числе собственно Fe-содержащие Mg-богатые иллиты (содержание катионов $Mg \geq 0.4$ ф.е.)) ($K_{Al} > 0.8$), 2) Fe-иллиты ($0.6 < K_{Al} \leq 0.8$), 3) Al-глаукониты ($0.5 \leq K_{Al} \leq 0.6$), 4) глаукониты ($K_{Al} < 0.5$) и 5) селадониты ($K_{Al} < 0.2$), которые уже относятся к истинным слюдам. Предложенная классификация позволяет преодолеть ограничения, заложенные в номенклатуре IMA и AIPEA, где выделяется только два отдельных изоморфных ряда — иллитовый ($K_{Al} \geq 0.6$) и глауконитовый ($K_{Al} \leq 0.5$).

Среди представительной коллекции образцов ГСС верхнего протерозоя (коллекция Т.А. Ивановской) отмечаются не только магнезиальные иллиты, но и Fe-иллиты, Al-глаукониты и собственно глаукониты с повышенным содержанием Mg. Из этой коллекции было выбрано восемь образцов ГСС, выделенных из пород разного типа, которые характеризуются специфическими структурно-кристаллохимическими характеристиками — повышенным содержанием катионов Mg и суммой октаэдрических катионов >2 ф.е.

Таким образом, целью настоящей работы является обобщение ранее полученных и новых литолого-минералогических и структурно-кристаллохимических данных изучения магнезиальных ГСС из разрезов нижнего, среднего рифея и венда Северной и Восточной Сибири (Анабарское поднятие, Учуро-Майский регион). В изучаемых верхнепротерозойских отложениях (доломиты и/или песчано-глинистые породы) анализируются условия образования и преобразования глауконит-иллитовых минералов.

При рентгеновских исследованиях образцов ГСС использовался метод моделирования дифракционных картин, полученных от ориентированных и неориентированных препаратов растертых зерен, который позволил точно определять типы разных слоев, их содержание и характер чередования, степень трехмерной упорядоченности, параметры элементарной ячейки и другие особенности их несовершенных структур.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучались четыре образца из отложений венда и среднего рифея Учуро-Майского региона Восточной Сибири, а также четыре образца из нижнего рифея, отобранные на западном склоне

Анабарского поднятия Северной Сибири. Стратиграфическое положение образцов, характеристика глауконитсодержащих пород, описание методики выделения и исследования мономинеральных фракций зерен приведены в работах [Ивановская и др., 2015; Зайцева и др., 2016, 2020 и др.].

Венд и средний рифей, Учуро-Майский регион. Образец 709 взят из прослоя песчанистых доломитов в нижней части усть-юдомской свиты венда в толще хомогенных и водорослевых доломитов (Учуро-Майский район, р. Юдома).

Образцы 70/28, 70/23 и 70/19 отобраны на нескольких уровнях тоттинской свиты среднего рифея снизу вверх по разрезу Мокуйской скважины (МС) (Юдомо-Майский прогиб, р. Юдома), из тонкопереслаивающихся песчаников, алевролитов, аргиллитов и доломитов [Ивановская и др., 2015]. Микрофоссилии из глинистых пород [Семихатов и др., 1987] свидетельствуют о принадлежности рассматриваемых пород к тоттинской свите среднего рифея. Кроме того, о среднерифейском возрасте отложений также свидетельствуют К-Аг датировки, полученные по ГСС (обр. 70/23, 70/19) [Семихатов и др., 1987].

Нижний рифей, Анабарское поднятия. Образец 402/1 отобран из разреза усть-ильинской свиты нижнего рифея и происходит из глинистых песчано-алевролитовых пород с ровной и тонкой горизонтальной слоистостью, залегающих в 20–22 м выше основания усть-ильинской свиты (р. Котуйкан). В нижней и средней частях свиты обнаружены многочисленные микрофоссилии [Вейс, Воробьева, 1992; Вейс, Петров, 1994].

Выше по разрезу из базальных слоев нижней подсвиты юсмастаской свиты (р. Котуйкан) отобраны обр. 403 и 500, представленные светло-серыми крупно- и мелкозернистыми глауконитовыми песчаниками, залегающими ниже и выше глинисто-песчаного прослоя [Дриц и др., 2011]. В кровле нижней подсвиты юсмастаской свиты взят обр. 501 из прослоя тонкоплитчатых алевролитисто-песчаных доломитов (р. Джогджо, бассейн р. Котуйкан). Этот прослой залегает без видимых следов размыва среди мощной толщи доломитов.

Строение разреза нижнерифейских отложений Анабарского поднятия, палеонтологические и изотопно-геохронологические данные детально рассматриваются в работах, в которых доказывается нижнерифейский возраст усть-ильинской, котуйканской и нижней подсвиты юсмастаской

свит [Зайцева и др., 2016, 2020, Горохов и др., 2022 и др.].

Рентгеновские исследования проведены с помощью дифрактометра D8 фирмы Bruker (CuK_α излучение). Дифракционные картины регистрировались в интервале углов от 3.0° до 49.5° 2θ для ориентированных препаратов, и от 16.0° до 64.0° 2θ для неориентированных порошковых препаратов растертых глобуль. Интенсивности измерялись дискретно с шагом 0.05° 2θ и экспозицией 180 с. Методы выделения и исследования мономинеральных фракций глауконитовых зерен и методология моделирования экспериментальных дифрактограмм глауконитовых зерен детально рассмотрены ранее [Дриц и др., 1993, 2010, 2011, 2013].

СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГСС

Катионный состав ГСС

Кристаллохимические формулы слюдистых минералов рассчитывались на анионный каркас $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ по данным полных силикатных (обр. 709, 70/19, 501, 402/1), а также микрозондовых анализов. Состав растертых глауконитовых зерен (навеска 100 мг) определялся также с помощью эмиссионной спектроскопии на спектрометре JY-48 (аналитик М.И. Кайков) без определения воды (обр. 70/28, 70/23, 500 и 403) (табл. 1, ан. 1–5, 7, 8, 10). В образцах 501 и 402/1, характеризующихся сложной смешанослойной структурой, расчет проводился на анионный каркас $\text{O}_{10}(\text{OH})_{2.24}$ и $\text{O}_{10}(\text{OH})_{2.18}$ соответственно [Дриц и др., 2010, 2013].

Анализируя приведенные в табл. 1 кристаллохимические формулы, можно отметить, что ГСС по составу относятся к иллитам (обр. 70/28, 70/23, 70/19), Fe-иллитам (обр. 709, 403), Al-глауконитам (501, 500) и собственно глаукониту (обр. 402/1) ($K_{\text{Al}} = 0.80\text{--}0.85$, $0.61\text{--}0.65$, $0.57\text{--}0.60$ и 0.40 соответственно); количество катионов К колеблется от 0.68 до 0.80 ф.е.; значения межслоевого заряда изменяются от 0.63 до 0.80.

Таким образом, изученные низкозарядные ГСС по составу образуют единый изоморфный ряд от иллита, через Fe-иллит и Al-глауконит к собственно глаукониту. Все образцы глауконит-иллитового ряда характеризуются повышенным содержанием катионов Mg ($0.47\text{--}0.75$ ф.е.), а сумма октаэдрических катионов в структурных формулах составляет от 2.07 до 2.22 ф.е.

при анионном составе слюдистых слоев $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (см. табл. 1).

Для выяснения локализации в слюдистой структуре повышенного содержания катионов Mg, ранее С.И. Ципурским при изучении обр. 70/23 и 70/19 был проведен следующий эксперимент [Ивановская и др., 1989]. Образцы подвергли обработке в 1N растворе КОН с целью замещения катионов Na и Mg на катионы K (Ca после пересчета оказался целиком связанным с фосфатными и карбонатными минералами). Анализ растворов, отжатых на центрифуге от твердой фазы образцов, проводили на плазменном эмиссионном спектрометре JY-48 (аналитик И.Л. Симонов). В результате были получены следующие величины $\text{MgO}/\text{Na}_2\text{O}$: для обр. 709 – 7 : 4, для обр. 70/23 – 9 : 2. В пересчете на межслоевые катионы Mg это составляет $\sim 0.03\text{--}0.04$ ф.е. Таким образом, экспериментально было показано присутствие катионов Mg в межслоевых промежутках слюдистых образцов 709 и 70/23 (скорее всего в смектитовых) [Ивановская и др., 1989].

И.В. Николаева [1977, 1981] выяснила, что глауконитовые зерна из доломитов и гипсоносно-доломитовых пород характеризуются повышенным содержанием катионов Mg ($0.55\text{--}1.03$ ф.е.), а наиболее магнезиальные образцы (Mg $0.82\text{--}1.03$ ф.е.) автор назвала “булайинитами”. Подобные булайиниты с содержанием магния 0.83 ф.е. были обнаружены позднее в сульфатоносных глинисто-доломитовых отложениях Сибирской платформы [Вакуленко и др., 1991].

В монографии В.А. Дрица с соавторами [1993] показано, что образцы из коллекции И.В. Николаевой, называемые “булайинитами” характеризуются специфическими кристаллохимическими особенностями. Так, обр. Я-56-9 из гипсоносно-доломитовых пород Сибирской платформы характеризуется высоким содержанием MgO (0.94 ф.е.), и в структурной формуле этого образца, рассчитанной на анионный состав $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, сумма октаэдрических катионов – 2.25. Это могло бы свидетельствовать о ди-триоктаэдрической природе 2 : 1 слоев в структуре обр. Я-56-9. При дальнейших исследованиях оказалось, что другие глаукониты И.В. Николаевой, происходящие из доломитов, представляют собой сложные смешанослойные образования, в структуре которых наряду с глауконитовыми и смектитовыми слоями присутствуют слои ди-триоктаэдрического хлорита [Дриц и др., 1993]. В частности, детальное изучение магнезиального смешанослойного минерала в обр. 501 из доломитов юсмастахской свиты нижнего рифея

Таблица 1. Кристаллохимические формулы образцов ГСС из верхнего протерозоя (ф.е.)

Номер анализа	Номер образца	Размер зерна, мм	Плотность зерна, г/см ³	Катионы										Заряды			Fe ²⁺ / Fe ³⁺		
				Тетраэдри- ческие		Октаэдрические						Межслоевые			(VIAl+Fe ³⁺)/ Al	Тетра- эдри- ческие		Окта- эдри- ческие	Меж- слоевые
				Si	Al	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Σ _{окт}	K	Na	Ca						
Восточная Сибирь, венд и средний рифей																			
1	709	0.16–0.1	2.5–2.75	3.57	0.43	0.90	0.48	0.11	0.65	2.14	0.75	0.02	—	0.65	15.57	5.66	0.77	0.23	
2	70/19*	0.4–0.2	2.65–2.75	3.73	0.27	0.98	0.17	0.27	0.75	2.17	0.80	—	0.01	0.85	15.73	5.49	0.82	1.59	
3	70/23*	0.4–0.2	2.7–2.8	3.74	0.26	1.00	0.19	0.29	0.67	2.15	0.77	0.01	—	0.84	15.74	5.49	0.78	1.53	
4	70/28	0.4–0.2	2.65–2.75	3.73	0.27	1.00	0.25	0.15	0.75	2.16	0.68	—	—	0.80	15.73	5.59	0.68	0.47	
Северная Сибирь, нижний рифей																			
5	501* слюда + Sm + Chl	0.16–0.1	2.65–2.75	3.86	0.14	0.71	0.51	0.28	0.72	2.22	0.67	0.01	0.02	0.58	15.86	5.66	0.72	0.55	
6	501 слюда	0.16–0.1	2.65–2.75	3.85	0.15	0.68	0.51	0.28	0.63	2.10	0.76	0.01	—	0.57	15.85	5.39	0.77	0.55	
7	500	0.4–0.2	2.6–2.8	3.75	0.25	0.83	0.54	0.18	0.56	2.11	0.63	—	—	0.60	15.75	5.59	0.63	0.33	
8	403	0.4–0.2	2.4–2.45	3.75	0.25	0.83	0.55	0.20	0.51	2.08	0.68	—	—	0.61	15.75	5.56	0.68	0.36	
9	402/1 слюда + Sm + Chl	0.4–0.315	2.75–2.8	3.80	0.20	0.53	0.79	0.30	0.51	2.13	0.72	0.04	0.01	0.40	15.80	5.46	0.77	0.35	
10	402/1 слюда	0.4–0.315	2.75–2.8	3.80	0.20	0.52	0.78	0.28	0.47	2.07	0.80	—	—	0.40	15.80	5.40	0.80	0.36	

Примечание. Прочерк – нет данных, * – формулы с уточненным отношением Fe²⁺/Fe³⁺ по мессбауэровским данным [Ивановская и др., 2015], обр. 501 и 402/1 (анализы 5, 9) представляют собой сложную смешанослойную структуру, в которой неупорядоченно чередуются слоистые, смектитовые (Sm) и хлоритовые (Chl) слои. Формулы в ан. 1–4, 6–8 и 10 рассчитаны на анионный каркас O₁₀(OH)₂, в ан. 5 – на анионный каркас O₁₀(OH)_{2,24}, в ан. 9 – на анионный каркас O₁₀(OH)_{2,18} [Дриц и др., 2010, 2013].

Анабарского поднятия (коллекция Т.А. Ивановской), показало, что он как раз представляет собой подобное сложное смешанослойное образование [Дриц и др., 2010].

Из восьми образцов ГСС с повышенным содержанием катионов Mg из отложений верхнего протерозоя Северной и Восточной Сибири детально изучались только обр. 501 и 402/1.

Образец 501. При детальных исследованиях ГСС этого образца (полный силикатный анализ, микронзондовый анализ, термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия, моделирование дифракционных картин) выяснилось, что ГСС характеризуется сложной кристаллохимической и структурной гетерогенностью [Дриц и др., 2010]. В частности, в структуре минерала присутствуют не только слюдистые (90%) и смектитовые (6%) слои, но и ди-триоктаэдрические хлоритовые (4%) слои. После вычитания последних двух компонентов из общего состава смешанослойного минерала, у слюдистых слоев несколько изменились кристаллохимические особенности. В табл. 1 (ан. 5 и 6) представлены две кристаллохимические формулы Al-глауконита: первая — общая (слюда + смектит + хлорит), во второй приведен состав преобладающей слюдистой составляющей — Al-глауконита ($K_{Al} = 0.57$). Как видно, в общей формуле содержание октаэдрических катионов Mg выше, чем в собственно слюдистой компоненте (0.72 и 0.62 ф.е.), но и в ней оно остается достаточно высоким. Однако сумма октаэдрических катионов уменьшается только до 2.10 ф.е., то есть не становится близкой к 2.00 ф.е., а количество межслоевых катионов K увеличивается от 0.67 до 0.76 ф.е. Таким образом, после вычитания компонентов смектита и ди-триоктаэдрического хлорита из общей формулы, кристаллохимическая формула слюдистой компоненты несколько меняется, но в целом катионные составы остаются близкими — это Al-глауконит ($K_{Al} = 0.57$) с повышенным содержанием катионов Mg (0.63 ф.е.) и суммой октаэдрических катионов >2.00 ф.е. Моделирование дифрактограммы неориентированного препарата показало, что октаэдры слюдистых 2 : 1 слоев имеют 75% транс-вакансий, 15% цис-вакансий и 10% триоктаэдрических кластеров, где ближайшие катионы занимают все три доступные октаэдрические позиции элементарной ячейки. Таким образом, повышенное содержание катионов Mg в этом образце связано как с присутствием в смешанослойной структуре дитриоктаэдрических хлоритовых слоев, так и триоктаэдрических кластеров в 2 : 1 слоях.

Образец 402/1 также изучался детально, включая анализ микрогетерогенности слюдистых минералов в плотностной фракции 2.75–2.8 г/см³ (размер зерен 0.4–0.315 мм) [Дриц и др., 2013]. Эта характеристика образца здесь не рассматривается. Отметим лишь кратко его структурно-кристаллохимические особенности. В структуре глауконита обр. 402/1 ($K_{Al} = 0.40$) также, как и в Al-глауконите обр. 501, присутствуют слюдистые (90%), смектитовые (7%) и дитриоктаэдрические хлоритовые (3%) слои. Для обр. 402/1 также, как и для обр. 501, представлены две кристаллохимические формулы, первая — это общий состав смешанослойного образования, рассчитанный на $O_{10}(OH)_{2.18}$ с учетом 3% дитриоктаэдрических хлоритовых слоев с анионным составом $O_{10}(OH)_8$; вторая формула характеризует состав слюдистых слоев глауконита, рассчитанный на $O_{10}(OH)_2$ (см. табл. 1, ан. 9, 10). Как видно, для обр. 402/1 обе кристаллохимические формулы также близки по составу, а содержание катионов Mg после вычитания смектитового и хлоритового компонентов слегка уменьшилось (с 0.51 до 0.47 ф.е.). Вместе с тем вновь можно отметить, что сумма октаэдрических катионов до и после вычитания уменьшилась с 2.13 до 2.07 ф.е., но осталась >2.00 ф.е. (см. табл. 1). Этот результат еще раз подтверждает, что избыточное содержание катионов Mg в слюдистых 2 : 1 слоях образует триоктаэдрические кластеры.

Следует отметить, что химические составы ГСС в обр. 403 и 500, отобранных в базальных слоях нижней подсвиты юсмастахской свиты, ранее анализировались в полированных шлифах по точкам вместе с цементной массой, сложенной микрокристаллами корренсит-хлоритов [Дриц и др., 2011]. Составы ГСС этих образцов, представленных Al-глауконитом и Fe-иллитом, характеризуются относительно повышенным содержанием катионов Mg (0.56, 0.51 ф.е.) при сумме октаэдрических катионов равной 2.11 и 2.08 ф.е. (см. табл. 1, ан. 7, 8), а среди корренсит-хлоритов, изученных одновременно с ГСС, преобладают Mg-разновидности.

Рентгеновские характеристики ГСС

Рентгеновское изучение глауконит-иллитовых минералов подразумевает получение и анализ дифрактограмм от ориентированных и неориентированных препаратов с целью установить состав, строение, способы чередования и характер взаимного наложения слюдистых слоев с учетом всех возможных нарушений и дефектов в их слоистой структуре. Наиболее объективным

и информативным является подход, состоящий в моделировании дифракционных картин, при котором экспериментальные дифрактограммы сравниваются с рассчитанными не только по положению и интенсивности рефлексов, но и по их профилю. Близкое соответствие рассчитанной и экспериментальной дифракционных картин является веским аргументом в пользу предположения о соответствии структурной модели параметрам реальной структуры.

Для реализации этого подхода в случае ориентированных препаратов предпочтение отдается образцам, насыщенным этиленгликолем, поскольку такая обработка обеспечивает отсутствие зависимости высот разбухающих слоев от типа обменных катионов и количества молекул воды в межслоях. При этом в структурной модели слоистого минерала должны быть заданы: вероятности, характеризующие содержание и способ чередования слоев разных типов в смешанослойной структуре; катионный состав, высота и z-координаты атомов для каждого типа слоя; среднее и общее число слоев в кристаллах [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov et al., 1999; Sakharov, Lanson, 2013]. В случае неориентированных препаратов задаются: параметры элементарной ячейки и координаты атомов слюдяного слоя; катионный состав 2 : 1 слоя и межслоя; величина межслоевого смещения (для каждого типа повернутого слоя); вероятности, определяющие количество типов дефектов упаковки и характер распределения этих дефектов в кристаллах; размеры и форма областей когерентного рассеяния в базальной плоскости слоев, а также среднее и общее число слоев в кристаллитах [Дритс, Tchoubar, 1990; Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993].

Дифракционные картины от ориентированных препаратов. Большинство изученных ГСС верхнего протерозоя (обр. 709, 70/19, 70/23, 70/28, 500, 403) за исключением обр. 501 и 402/1, по результатам рентгеновского изучения ориентированных препаратов, проведенного разными методическими подходами, оказались очень близкими в отношении особенностей их смешанослойной структуры (табл. 2). Согласно результатам моделирования дифракционных картин от насыщенных этиленгликолем препаратов, проведенного как в данной работе (обр. 709, 70/19), так и ранее (обр. 500 и 403) [Дриц и др., 2011] (рис. 1, см. табл. 2), изученные образцы содержат в качестве разбухающих слоев только 16.85Å-сметитовые или вермикулитовые слои,

Таблица 2. Структурные характеристики ГСС из верхнепротерозойских отложений Северной и Восточной Сибири

Номер анализа	Номер образца	Размер зерна, мм	Плотность зерна, г/см ³	Разбухающие слои, %, Å			Слюдяные слои, c sin β, Å	Фактор R	d(060), Å	Параметр b, Å	Межслоевое смещение c cos β/a
				Sm~	Sm	Ch					
1	709	0.16–0.1	2.5–2.75		5 (16.85)	–	9.96	0	~1.503	9.018	–0.379
2	70/19	0.4–0.2	2.65–2.75		5 (16.85)	–	9.95	0	1.509	9.054	–0.353
3	70/23	0.4–0.2	2.7–2.8	5–10	–	–	–	–	~1.508	9.048	–0.356
4	70/28	0.4–0.2	2.65–2.75	5–10	–	–	–	–	~1.508	9.048	–0.347
5	501*	0.16–0.1	2.65–2.75		6 (16.85)	4 (14.0)	9.98	0	1.510	9.060	–0.353
6	500	0.4–0.2	2.6–2.8		4 (16.85)	–	9.98	0	1.510	9.060	–
7	403	0.4–0.2	2.4–2.45		6 (16.85)	–	9.93	0	1.507	9.042	–
8	402/1*	0.4–0.315	2.75–2.8		7 (16.85)	3 (14.1)	10.00	0	1.512	9.074	–0.366

Примечание. Прочерк – нет данных, * – обр. 501 и 402/1 представляют собой смешанослойную структуру, в которой неупорядоченно чередуются слюдяные, сметитовые и хлоритовые слои.

Краткие обозначения: Sm~ – приблизительное содержание разбухающих слоев, рассчитанное по [Омельяненко и др. 1982]; Sm и Ch – содержание сметитовых и хлоритовых слоев. Приблизительные определения содержания разбухающих слоев (ан. 3, 4) и параметры b (по электронографическим данным) (ан. 1, 3, 4) взяты из работы [Ивановская и др., 1989].

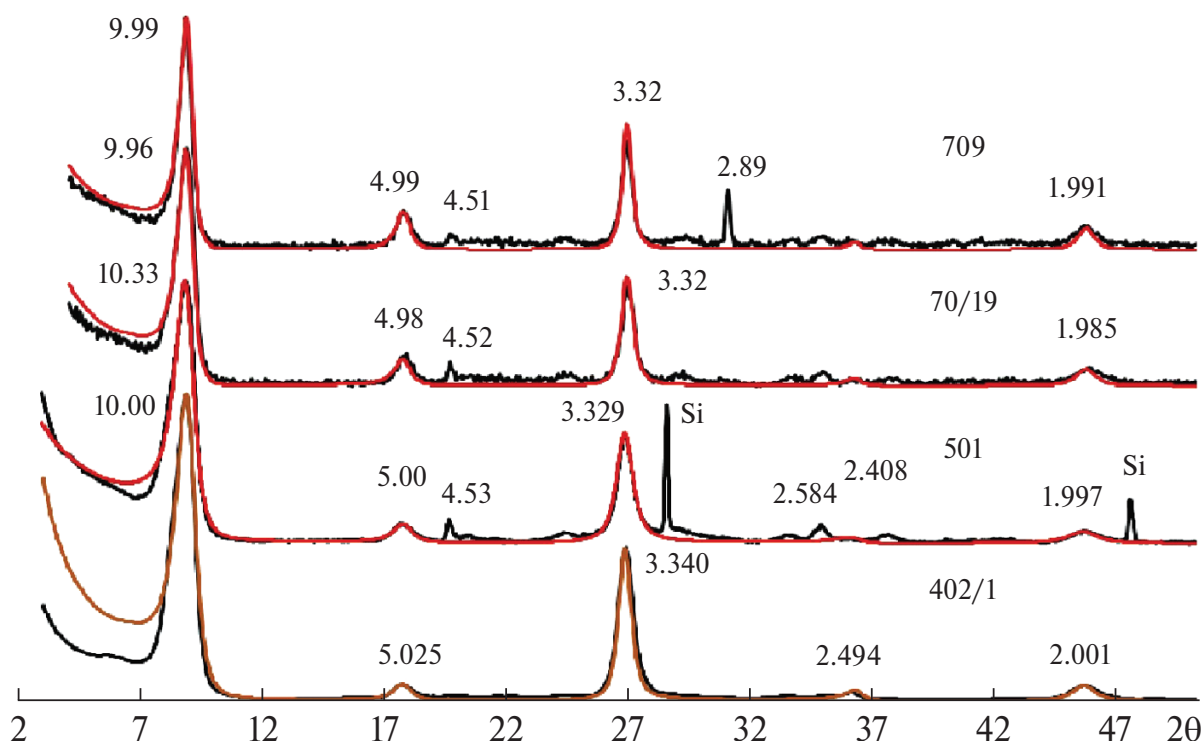


Рис. 1. Экспериментальные дифрактограммы (черные линии) образцов, полученные от ориентированных препаратов, насыщенных этиленгликолем, сравниваются с дифракционными картинками (красные линии), рассчитанными для моделей смешанослойных структур (пояснения в тексте).

которые разбухают только до $12.9 \text{ \AA} - 13.5 \text{ \AA}$. По этим же данным, содержание разбухающих слоев составляет 4–7%. Неразбухающие слюдистые слои имеют среднюю высоту ($c \sin \beta$), равную $9.93 \text{ \AA} - 10.00 \text{ \AA}$, что, по-видимому, обусловлено разным составом их 2 : 1 слоев и межслоев. Кроме того, все смешанослойные структуры этих образцов характеризуются неупорядоченным чередованием слюдистых и смектитовых слоев, то есть фактором $R = 0$ (см. табл. 2). Приближенные параметры смешанослойной структуры для обр. 70/23 и 70/28 полученные ранее с помощью графического метода [Омельяненко и др., 1982], также оказались близкими к соответствующим структурным характеристикам протерозойских образцов, для которых проводилось моделирование их дифрактограмм (см. табл. 2).

Образцы ГСС 501 и 402/1, для которых было проведено детальное структурное изучение [Дриц и др., 2010, 2013], отличаются от всех описанных выше образцов ГСС тем, что в их смешанослойной структуре помимо неразбухающих слюдистых и разбухающих смектитовых слоев встречаются ди-триоктаэдрические $14\text{\AA}$ -хлоритовые

слои (4% и 3% соответственно, см. табл. 2, рис. 1). При этом характерно, что содержание разбухающих $16.85\text{\AA}$ -смектитовых слоев, равное 6% и 7% соответственно, почти совпадает с концентрацией таких же слоев в смешанослойных структурах обр. 709, 70/19, 70/23, 70/28, 500 и 403. Более того чередование неразбухающих и разбухающих слоев в обеих смешанослойных структурах обр. 501 и 402/1 характеризуется фактором $R = 0$, аналогичным неупорядоченному распределению слюдистых и смектитовых слоев в структурах других изученных образцов ГСС (см. табл. 2).

Дифракционные картины от неориентированных препаратов ГСС. Качественный анализ порошковых дифрактограмм, основанный на работе [Дриц и др., 1993], показал, что все образцы исследованных ГСС представлены слюдами политипной модификации 1М с дефектной структурой. Для большинства образцов величина параметра b слюдистых минералов оказалась сравнительно близкой и изменялась в пределах от 9.042 до $9.060 \text{ \AA}$, за исключением обр. 709 и обр. 402/1, для которых $b = 9.018 \text{ \AA}$ и $b = 9.074 \text{ \AA}$ соответственно (см. табл. 2, ан. 1 и 8).

Разная степень дефектной слюистой структуры образцов проявляется на порошковых дифрактограммах, главным образом, в относительной интенсивности, ширине и разрешении отражений с индексами $\bar{1}12$, 112 , $\bar{1}11$ и 021 (рис. 2) и связана с дефектами упаковки, обусловленными вращением слюистых слоев на углы кратные $n60^\circ$ [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993].

В то же время предполагается [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993], что позиции рефлексов $\bar{1}12$ и 112 не очень сильно зависят от степени дефектности образцов и, поэтому, их можно использовать вместе со значениями $d(001) = c \sin \beta$ и $b = 6d(060)$ для расчета величины межслоевого смещения $c \cos \beta / a$ в 1М слюистой структуре, а в конечном счете и для определения всех остальных параметров элементарной ячейки, то есть a , c и β . Для изученных образцов значения $c \cos \beta / a$, рассчитанные по этой методике, варьируют в пределах 0.347–0.379 (см. табл. 2).

Вместе с тем количественные оценки разной степени дефектности образцов возможны только путем моделирования рентгеновских порошковых дифракционных картин. Поскольку дифракционные картины от неориентированных препаратов

были получены в разное время и с разным качеством, моделирование дифрактограмм оказалось возможным только для обр. 70/19, 501 и 402/1. Задача определения дефектов упаковки в структуре слюистого минерала методом моделирования сводится, главным образом, к определению вероятностей встречаемости слюистых слоев с той или иной азимутальной ориентацией и вероятностей характеризующих их распределение в пределах кристаллитов (областей когерентного рассеяния). Параллельно с этим могут уточняться все остальные структурные параметры.

Наиболее простая модель дефектной структуры получилась для обр. 402/1. В этой модели кристаллы ГСС сложены из большого числа слюистых слоев с одинаковой азимутальной ориентацией, образующих фрагменты (блоки) поли-типа 1М, которые случайным образом чередуются со слюистыми слоями, повернутыми относительно этой преимущественной ориентации на углы кратные $n60^\circ$. Вероятности встречаемости слоев с разной азимутальной ориентацией равны: $W_0 = 0.75$, $W_{60} = W_{120} = W_{180} = W_{240} = W_{300} = 0.05$. Таким образом, можно говорить, что дефекты упаковки в этом образце встречаются с равной вероятностью и распределены в структуре случайным

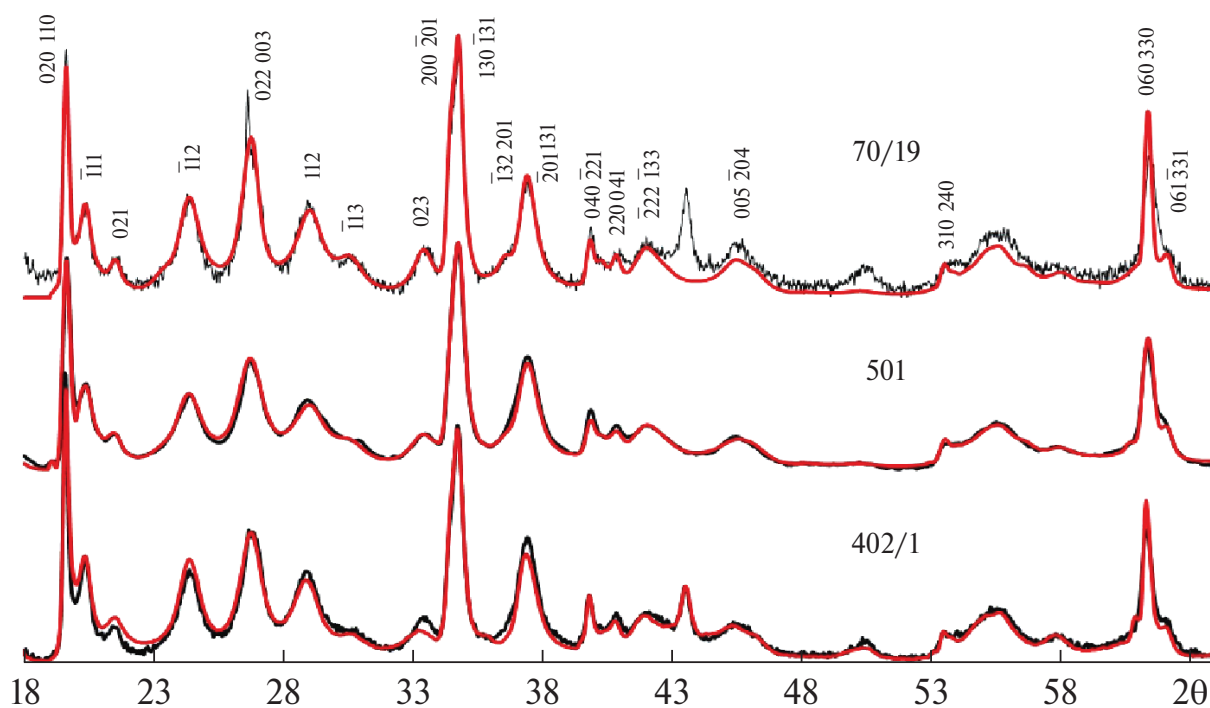


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы (черные линии) образцов, полученные от неориентированных порошковых препаратов, сравниваются с дифракционными картинками (красные линии), рассчитанными для моделей слюистых структур, содержащих дефекты упаковки (пояснения в тексте).

образом. Для обр. 501 и 70/19 наилучшее соответствие экспериментальных и рассчитанных дифракционных картин было достигнуто для модели, в которой вероятности слоев с преимущественной азимутальной ориентацией тоже составляли $W_0 = 0.77$ и $W_0 = 0.75$ соответственно. Однако, если в обр. 402/1 вероятности слоев, повернутых на $\pm 60^\circ$ относительно неповернутых слоев, были одинаковыми, то для обр. 501 и 70/19 они оказались различными. Главная особенность модели состояла в том, что среди трех возможных поворотов на углы $+60^\circ$, -60° (300°) и 180° реализуется только один — поворот на 180° , причем вероятность нахождения этих слоев равнялась $W_{180} = 0.15$ для обоих образцов. Следует отметить, что подобное предпочтение азимутальной ориентации слюдястых слоев наблюдается в структуре селадонитов [Kogure et al., 2007]. Слои, повернутые на $+120^\circ$ и -120° (240°) имели одинаковую вероятность $W_{120} = W_{240}$, равную 0.04 для обр. 501 и 0.05 для обр. 70/19 соответственно. Фактически модель дефектной структуры для обоих образцов была одинаковой. Можно говорить, что дефекты упаковки в структуре этих двух образцов встречаются случайным образом, но вероятности их появления существенно различаются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Относительная величина смещения слоев в дефектной слюдястой структуре

Смещение слоев относительно друг друга в периодических 1М слюдах определяется проекцией оси c на плоскость ab и равняется $c \cos \beta / a$. В Al-богатых 1М слюдах с транс-вакантными октаэдрами в 2 : 1 слоях относительная величина межслоевого смещения $c \cos \beta / a$ изменяется от -0.385 до -0.400 в зависимости от катионного состава 2 : 1 слоев [Bailey, 1984; Brigatti, Guggenheim, 2002; Дриц и др., 1993]. Вместе с тем увеличение содержания октаэдрического Mg и Fe приводит к тому, что абсолютная величина смещения $|c \cos \beta / a|$ уменьшается [Drits et al., 2006; Zviagina et al., 2015, 2017].

Нахождение точных значений $c \cos \beta / a$ в 1М слюдястых образцах на основе уточнения параметров элементарной ячейки методом наименьших квадратов часто бывает затруднено из-за присутствия в структуре этих минералов дефектов упаковки. Поэтому приближенные значения $c \cos \beta / a$, как правило, определяют, используя межплоскостные расстояния $d(\bar{1}12)$ и $d(112)$ и значения $d(001) = c \sin \beta$ и $b = 6d(060)$ [Sakharov et al.,

1990; Дриц и др., 1993], полагая, что позиции рефлексов $\bar{1}12$ и 112 не сильно зависят от типа и содержания дефектов. В частности, в глауконитовых образцах структура слюдястых минералов всегда является транс-вакантной, а дефекты упаковки обусловлены случайными поворотами слоев на углы кратные $\pm 60^\circ$ [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993]. Более того, в пределах индивидуальных кристаллов слои разных типов распределяются таким образом, что преимущественно встречаются 1М структурные блоки, в которых слои имеют одинаковую азимутальную ориентацию, а слоевые фрагменты с разной азимутальной ориентацией слоев имеют значительно более низкие и, как правило, одинаковые вероятности встречаемости. Именно по этой последней причине позиции $\bar{1}12$ и 112 отражений слабо зависят от концентрации дефектов в структуре и определяются главным образом упаковкой слоев в 1М блоках, то есть величиной межслоевого смещения $c \cos \beta / a$, а также высотой слоев, $c \sin \beta$, и параметром b .

Как было показано выше, существенно иное распределение дефектов упаковки имеет место в структуре глауконитовых обр. 70/19 и обр. 501 с повышенным содержанием катионов Mg. Детальные исследования показали, что в слюдястой структуре этих образцов реализуется необычная тенденция в чередовании слоев с разной азимутальной ориентацией. Во-первых, отсутствуют слои, повернутые на $+60^\circ$ и -60° относительно слоев с нулевой азимутальной ориентацией, образующих 1М доминирующие структурные блоки. Во-вторых, среди оставшихся слоевых ориентировок наиболее часто встречаются слои, повернутые на 180° , тогда как повороты на $+120^\circ$ и -120° распространены менее значительно и имеют равные вероятности встречаемости. Для обоих образцов моделирование выявило почти одинаковые вероятности встречаемости разнотипных слоев: $W_0 = 0.77$, $W_{180} = 0.15$, $W_{120} = W_{240} = 0.04$ для обр. 501 и $W_0 = 0.75$, $W_{180} = 0.15$, $W_{120} = W_{240} = 0.05$ для обр. 70/19. По-видимому, это обстоятельство привело к одинаковому значению $c \cos \beta / a = -0.353$ для обеих структур несмотря на то, что соответствующие высоты их слюдястых слоев, $9.98 \text{ \AA}$ и $9.96 \text{ \AA}$, а также параметры b , $9.059 \text{ \AA}$ и $9.054 \text{ \AA}$, различаются (см. табл. 2). Однако, если рассчитать значения $c \cos \beta / a$ на основании экспериментальных межплоскостных расстояний $d(\bar{1}12)$ и $d(112)$, равных $3.642 \text{ \AA}$ и $3.081 \text{ \AA}$ для обр. 501 и $3.645 \text{ \AA}$ и $3.077 \text{ \AA}$ для обр. 70/19, то величина межслоевого смещения будет равна -0.373 и -0.376 соответственно и существенно

отличаться от значения -0.353 , найденного методом моделирования. Этот результат свидетельствует о том, что позиции отражений $\bar{1}12$ и 112 при данной концентрации дефектов в структуре сильно зависят от способа распределения дефектных слоев, то есть вероятностей слоев, повернутых относительно нулевой азимутальной ориентации.

Чтобы более наглядно визуализировать этот эффект на рис. 3 показаны фрагменты двух дифрактограмм, рассчитанных для структурных моделей, в которых все параметры слюдястых слоев, включая координаты атомов и размеры кристаллитов, задавались одинаковыми, а вероятности встречаемости слоев с разной азимутальной ориентацией были равны $W_0 = 0.77$, $W_{180} = 0.15$, $W_{120} = W_{240} = 0.04$ для кривой черного цвета ($\sim$ как у обр. 501 и 70/19) и $W_0 = 0.77$, $W_{60} = W_{120} = W_{180} = W_{240} = W_{300} = 0.046$ для кривой красного цвета ($\sim$ как у обр. 402/1). Видно, что позиции рефлексов $\bar{1}12$ и 112 у двух разных моделей резко различаются. Причем с отклонением от равной вероятности встречаемости повернутых слоев позиции рефлексов $\bar{1}12$ и 112 смещаются в разные стороны (см. рис. 3, черная кривая). Следовательно, для таких дефектных структур значения $c\cos\beta/a$, найденные с помощью метода, описанного в работах [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993], будут значительно отличаться от значений,

полученных с помощью метода моделирования дифракционных картин.

Если воспользоваться уравнением, связывающим значения $c\cos\beta/a$ и состав октаэдров слюдястых слоев [Zviagina et al., 2017]:

$$c\cos\beta/a = -0.384 + 0.256(\text{Mg} - 0.447)^2 + 0.009(\text{Fe}^{3+} - 0.397)^2 + 0.467(\text{Fe}^{2+} - 0.151)^2, \quad (1)$$

то для обр. 501 (см. табл. 1, 2) полученная величина $c\cos\beta/a = -0.368$ близка к -0.373 , рассчитанной по экспериментальным значениям $d(\bar{1}12)$, $d(112)$, $d(001)$ и $d(060)$. Однако, как было показано выше, реальная величина смещения слоев в слюдястой структуре этого образца существенно ниже и равна -0.353 . Поскольку приведенное уравнение (1) было получено для слюдястых минералов разного состава, структуры которых практически не содержали дефектов упаковки, то очевидно, что значения $c\cos\beta/a$, найденные с его помощью будут верны только для бездефектных структур или структур, в которых дефекты упаковки, связанные с поворотами слоев на $\pm 60^\circ$, встречаются с равной вероятностью. То же самое справедливо и для метода [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993]. Для дефектных слюд, в структуре которых повернутые слои встречаются с существенно разной вероятностью, применение уравнения (1) [Zviagina et al., 2017] или метода, описанного в работах [Sakharov et al., 1990; Дриц

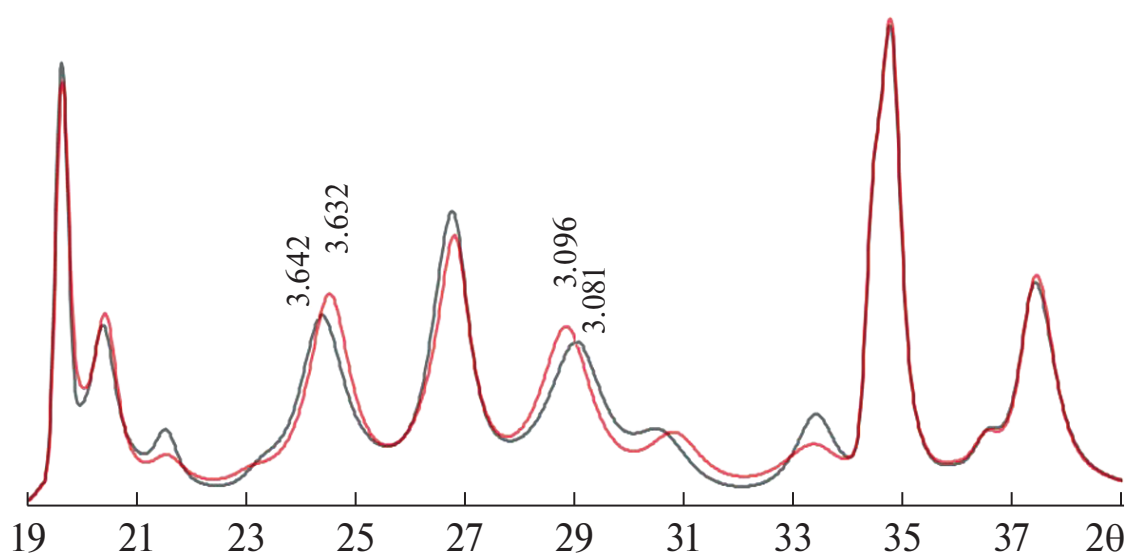


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм, рассчитанных для моделей дефектных слюдястых структур при $W_0 = 0.77$, $W_{180} = 0.15$, $W_{120} = W_{240} = 0.04$ (черная кривая) и $W_0 = 0.77$, $W_{60} = W_{120} = W_{180} = W_{240} = W_{300} = 0.046$ (красная кривая).

и др., 1993] будет давать неверные значения $\text{ccos}\beta/\alpha$. Поэтому более надежный способ для определения этого параметра — моделирование дифракционных картин.

*Условия образования ГСС
с повышенным содержанием Mg*

Как отмечалось выше, в верхнепротерозойских отложениях изученные ГСС глауконит-иллитового ряда ($K_{\text{Al}} = 0.40\text{--}0.85$) характеризуются повышенным содержанием катионов Mg ($0.47\text{--}0.75$ ф.е.) в октаэдрических позициях 2 : 1 слоев (см. табл. 1). Обсудим возможные причины повышенной магнезиальности верхнепротерозойских ГСС глауконит-иллитового ряда.

Восточная Сибирь, венд и средний рифей. Повышенная магнезиальность Fe-иллита обр. 709 ($K_{\text{Al}} = 0.65$, Mg = 0.75 ф.е., содержание разбухающих смектитовых слоев — 5%) из доломитов устьюдомской свиты может быть связана с условиями образования глобуль на ранней стадии диагенеза в доломитовом осадке, содержащем небольшое количество терригенной примеси (кварц, K-полевые шпаты, биотит и др.) и достаточное количество органического вещества (ОВ), о чем свидетельствуют присутствующие в разрезе устьюдомской свиты водорослевые строматолиты и онколиты. В полном силикатном анализе также фиксируется $C_{\text{орг}}$ (ОВ).

Глауконитсодержащие породы (обр. 70/28, 70/23 и 70/19), отобранные из керна Мокуйской скважины на трех стратиграфических уровнях тоттинской свиты (интервал отбора ~ 105 м), представляют собой тонкопереслаивающиеся песчаники, доломиты и аргиллиты. Во всех типах пород в разных количествах встречаются крупные ($0.63\text{--}0.2$ мм) голубовато-зеленые зерна, представленные иллитами ($K_{\text{Al}} = 0.80\text{--}0.85$), для которых характерны повышенные содержания катионов Mg ($0.67\text{--}0.75$ ф.е.) и присутствие от 5 до 10% разбухающих смектитовых слоев (см. табл. 1, 2). В бассейне седиментации, который нельзя охарактеризовать в связи с перерывами в отборе керна, можно отметить лишь следующее. В ходе глауконитообразования, обстановки осадконакопления, характеризовались несколько различными условиями (глубина, pH, соленость и др.), но все они на ранней стадии диагенеза были благоприятны для формирования глобуль, когда в осадках возникали и (или) существовали восстановительные условия при повышенных концентрациях Mg в поровых водах. Об этом свидетельствуют присутствующие в доломитовых прослоях строматолиты и микрофитолиты, а в аргиллитах

и глинистых алевролитах — органостенные микрофоссилии крупного размера. В переслаивающихся с доломитами песчано-глинистых породах тоже присутствуют глобулы иллита, в структуре которого (так же, как в ГСС обр. 501) мессбауэровские исследования выявили довольно значительные количества катионов Fe^{2+} — $0.27\text{--}0.28$ ф.е. (см. табл. 2, ан. 2, 3 и 5). Как известно, с увеличением интенсивности восстановительных процессов возрастает степень насыщения иловой воды катионами Fe^{2+} и Mg [Николаева, 1977].

Северная Сибирь, нижний рифей. Доломиты юсмастакской свиты являются первичными хемогенными мелководными образованиями, часто характеризуются микрослоистостью микробного происхождения, присутствием трещин усыхания, знаков ряби, строматолитов, микрофитолитов, а также наличием линз и прослоев раннедиагенетических кремней с остатками микроорганизмов [Bartley et al., 2000; Сергеев, 2006 и др.]. Как известно, для обстановок накопления доломитового осадка характерны высокие значения отношения Mg/Ca, pH около 9 в водах, повышенная соленость, температура и др. [Справочник ..., 1983 и др.].

Первичное осадочно-хемогенное происхождение доломита доказывается также образованием магнезиальных ГСС в отложениях верхней и нижней частей нижней подсвиты юсмастакской свиты. Кроме того, в основании нижней подсвиты в песчано-глинистых отложениях формировались корренсит-хлориты, среди которых преобладали Mg-разновидности. Рассмотрим образование и преобразование зерен глауконит-иллитового состава на разных стратиграфических уровнях разреза нижней подсвиты.

В кровле нижней подсвиты юсмастакской свиты, как отмечалось выше, в доломитах с небольшой примесью терригенных зерен наиболее изучен смешанослойный Al-глауконит (обр. 501) с повышенным содержанием катионов Mg (0.72 ф.е.). В структуре этого образца фиксируется гетерогенный состав слоев (Al-глауконитовых — 90%, смектитовых — 6% и ди-три-октаэдрических хлоритовых — 4%) (см. табл. 2, ан. 5, 6). Такая гетерогенность является первичной и связана с условиями роста глобуль Al-глауконита ($K_{\text{Al}} = 0.58$) в неравновесных условиях мелководного бассейна на восстановительной стадии раннего диагенеза в полулитифицированном доломитовом осадке с высокой концентрацией катионов Mg. Необходимое для роста глобуль ОВ присутствовало в юсмастакском доломитовом бассейне, о чем свидетельствует формирование

водорослевых доломитов и микрофитолитов. ОВ также фиксируется при микрозондовых исследованиях породы, а также при анализах состава глауконитовых глобуль, в которых ОВ отмечается по химическим и ИК-спектроскопическим данным [Дриц и др., 2010].

В основании нижней подсвиты юсмастахской свиты среди мощной толщи нижележащих доломитов котуйканской свиты и выше лежащих доломитов юсмастахской свиты залегают глауконитовые песчано-глинистые породы (обр. 403 и 500), которые содержат Al-глауконит и Fe-иллит ($K_{Al} = 0.60, 0.61$) с повышенным содержанием катионов Mg (0.51, 0.56 ф.е.): количества разбухающих смектитовых слоев 4 и 6% соответственно (см. табл. 1, 2), а в глинистой составляющей — смешанослойные корренсит-хлориты, среди которых преобладают Mg разновидности. Глауконитовые зерна формировались в песчано-глинистых осадках на стадии начального диагенеза в слабо восстановительных условиях. На восстановительном этапе позднего диагенеза при достаточно высокой концентрации катионов Mg и Fe^{2+} в поровых растворах происходило частичное растворение глобуль и замещение их по краям и в центральных частях микрокристаллами корренсита, а трансформация корренситов в смешанослойные Mg- и Mg-Fe-корренсит-хлориты происходила позднее, по-видимому, на стадии глубинного катагенеза [Дриц и др., 2011; Kogure et al., 2013].

Таким образом, в отложениях нижней подсвиты юсмастахской свиты повышенная магнезиальность ГСС первична и обусловлена особенностями образования глобулярных и тонкодисперсных слоистых силикатов в восстановительных условиях доломитового бассейна на стадии диагенеза, а в корренсит-хлоритах — и на стадии глубинного катагенеза.

Усть-ильинская свита в разрезах сложена глауконитовыми песчаниками, алевролитами и аргиллитами, а также их переходными разностями. Нижняя часть свиты — это переслаивание аргиллитов, алевролитов и песчаников, с прослоями гравелитов в основании свиты и прослоями строматолитовых доломитов в верхней части разреза, которые переходят в выше лежащие строматолитовые доломиты котуйканской свиты. В терригенно-глинистых отложениях свиты повсеместно встречаются глауконитовые зерна.

Нижняя часть усть-ильинской свиты интерпретируется как отложения начальной стадии морской трансгрессии, накопившиеся на среднем шельфе с последовавшим в дальнейшем

углублением бассейна. Она накапливалась в мелководном морском бассейне с более высокой гидродинамической активностью, чем выше лежащие отложения, которые сформировались ниже базиса действия штормовых волн в более спокойных, удаленных от берега глубоководных частях шельфа [Петров, Вейс, 1994; Вейс и др., 2001; Сергеев и др., 2006].

Именно в спокойных гидродинамических условиях в верхнем слое глинисто-алевритовых осадков — зоне начального диагенеза — формировались зерна ГСС, изученные в обр. 402/1, голубовато-зеленого цвета, преимущественно крупного размера и высокой плотности (0.4–0.315 мм, 2.75–2.8 г/см³). Эти зерна сложены собственно глауконитами ($K_{Al} = 0.40$) с повышенным содержанием катионов Mg = 0.51 (см. табл. 1, 2). В осадках протекали восстановительные процессы, о чем свидетельствуют довольно значительное количество катионов Fe^{2+} (0.30 ф.е.) в структуре глауконита, а также присутствие органостенных микрофоссилий [Вейс, Воробьева, 1992; Петров, Вейс, 1994; Вейс и др., 2001]. Иногда микрофоссилии сохранялись и в глауконитовых зернах. Как отмечалось выше, по данным И.В. Николаевой [1977], с увеличением интенсивности восстановительных процессов возрастает степень насыщения иловой воды не только катионами Fe^{2+} , но и Mg. Здесь же необходимо отметить, что впервые собственно глаукониты обнаружены Т.А. Ивановской именно в песчано-глинистых отложениях средней части усть-ильинской свиты; ранее типичный глауконит не отмечался в докембрийских отложениях и считалось, что в них развиты только его алюминиевые разновидности [Ивановская и др., 1989; Николаева 1977, 1981].

Таким образом, ГСС глауконит-иллитового ряда с повышенным содержанием катионов Mg в верхнепротерозойских отложениях могли накапливаться как в доломитах, так и в песчано-глинистых отложениях. В этих случаях в зоне диагенеза в осадках разного литологического типа создавались благоприятные условия для глауконитообразования, при которых редукционные процессы происходили при высоких концентрациях Mg в иловых водах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Песчано-глинистые и доломитовые породы Восточной и Северной Сибири на разных стратиграфических уровнях разрезов верхнего протерозоя (венд, средний и нижний рифей) содержат ГСС. Среди этих диоктаэдрических 2 : 1

слоистых силикатов наблюдаются широкие вариации изоморфных замещений октаэдрических катионов Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al и Mg, что позволяет выделить среди них по степени алюминиевости непрерывный изоморфный ряд от иллита, через Fe-иллит и Al-глауконит к собственно глаукониту ($K_{\text{Al}} = 0.80\text{--}0.85$, $0.61\text{--}0.65$, $0.57\text{--}0.60$ и 0.40 соответственно). В каждой из этих слюдистых разновидностей наблюдается повышенное содержание катионов Mg ($0.47\text{--}0.75$ ф.е.).

Для разреза нижней подсвиты юсмастахской свиты впервые приводится сводка данных по ди- и триоктаэдрическим слоистым силикатам с повышенным содержанием Mg (ГСС глауконит-иллитового ряда и корренсит-хлориты), которые встречены на разных стратиграфических уровнях разреза и в разных литологических типах пород (доломиты и прослой песчано-глинистых пород среди мощной толщи доломитов).

В изученных восьми образцах ГСС в зависимости от катионного состава наблюдаются колебания параметров элементарной ячейки b и других структурных параметров. В глауконите $b = 9.74 \text{ \AA}$, $c \sin \beta = 10 \text{ \AA}$, $\text{ccos } \beta/a = -0.366$ (обр. 402/1). В остальных семи алюминиевых разновидностях ГСС (Al-глаукониты, Fe иллиты и иллиты) $b = 9.018\text{--}9.060 \text{ \AA}$, $c \sin \beta = 9.93\text{--}9.98 \text{ \AA}$, $\text{ccos } \beta/a = -0.347\text{--}0.379$. Для этой небольшой выборки образцов можно отметить, что среди изученных ГСС глауконит характеризуется в целом несколько более высокими значениями параметров b и $c \sin \beta$.

Количество двухвалентных катионов (Mg, Fe) в структурных формулах минералов определяет сумму октаэдрических катионов, которая в таких разновидностях, как правило, более высокая от 2.22 до 2.07 ф.е., чем в обычных диоктаэдрических слоистых силикатах глауконит-иллитового ряда.

Повышенное содержание катионов Mg может быть обусловлено, как присутствием их в межслоях, наряду с катионами K, Na и Ca, так и структурно-кристаллохимической гетерогенностью образцов, когда в структуре смешанослойного образования одновременно со слюдистыми и смектитовыми слоями содержатся хлоритовые слои. Однако, главным фактором, ответственным за превышение суммы октаэдрических катионов >2 , по-видимому, является образование триоктаэдрических кластеров (доменов) в 2 : 1 слоях. Следует отметить, что двух- и трехкомпонентные смешанослойные структуры можно было различить только с помощью моделирования

дифракционных картин ГСС выбранной коллекции (см. табл. 2).

Важным методическим результатом работы является выявленная неоднозначность применения простых методов определения величины межслоевого смещения $\text{ccos } \beta/a$ в дефектных слюдистых структурах [Sakharov et al., 1990; Дриц и др., 1993; Zviagina et al., 2017]. Если дефекты упаковки в таких структурах распределены неравномерно, то единственным подходом для определения $\text{ccos } \beta/a$, а, следовательно, и параметров a , c и β остается моделирование дифракционных картин.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках государственного задания ГИН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вейс А.Ф., Воробьева Н.Г. Микрофоссилии рифея и венда Анабарского массива // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1992. № 1. С. 114–130.
- Вейс А.Ф., Петров П.Ю. Главные особенности фациально-экологического распределения микрофоссилий в рифейских бассейнах Сибири // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1994. Т. 2. № 5. С. 97–129.
- Вейс А.Ф., Петров П.Ю., Воробьева Н.Г. Геохронологический и биостратиграфический подходы к реконструкции истории докембрийской биоты: новые находки микрофоссилий в рифее западного склона Анабарского поднятия // Доклады РАН. 2001. Т. 378. № 4. С. 511–517.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Васильева И.М. и др. Изотопные составы Sr и Pb в доломитах билляхской серии Анабарского поднятия: метод ступенчатого растворения в хемотратиграфии и геохронологии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2022. Т. 30. № 4. С. 22–51.
- Дриц В.А., Каменева М.Ю., Сахаров Б.А. и др. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкозернистых филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 200 с.
- Дриц В.А., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А. и др. Природа структурно-кристаллохимической неоднородности глауконита с повышенным содержанием Mg (рифей, Анабарское поднятие) // Литология и полез. ископаемые. 2010. № 6. С. 620–643.
- Дриц В.А., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А. и др. Смешанослойные корренсит-хлориты и механизм их образования в глауконитовых песчано-глинистых породах

- (рифей, Анабарское поднятие) // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 6. С. 635–665.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А., Ивановская Т.А., Покровская Е.В. Микроуровень кристаллохимической гетерогенности докембрийских глобулярных диоктаэдрических слюдястых минералов // Литология и полез. ископаемые. 2013. № 6. С. 552–580.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А. и др. Rb–Sr и K–Ag возраст глобулярных слоистых силикатов и биостратиграфия рифейских отложений Оленекского поднятия, Северная Сибирь // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2016. Т. 25. № 6. С. 3–29.
- Зайцева Т.С., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А. и др. Структурно-кристаллохимические особенности и Rb–Sr возраст глобулярного глауконита усть-ильинской свиты (нижний рифей, Анабарское поднятие) // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 6. С. 549–568.
- Ивановская Т.А., Ципурский С.И., Яковлева О.В. Минералогия глобулярных слоистых силикатов рифея и венда Сибири и Урала // Литология и полез. ископаемые. 1989. № 3. С. 83–99.
- Ивановская Т.А., Звягина Б.Б., Сахаров Б.А. и др. Глобулярные слоистые силикаты глауконит-иллитового состава в отложениях верхнего протерозоя и нижнего кембрия // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 6. С. 510–537.
- Николаева И.В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск: Наука, 1977. 321 с.
- Николаева И.В. Фациальная зональность химического состава минералов группы глауконита и определяющие ее факторы // Минералогия и геохимия глауконита. Новосибирск: Наука, 1981. С. 4–41.
- Омельяненко Б.И., Волоковицкая И.М., Дриц В.А. и др. О содержании понятия “серицит” // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1982. № 5. С. 69–87.
- Семихатов М.А., Горохов И.М., Ивановская Т.А. и др. K–Ag и Rb–Sr возраст глобулярных слоистых силикатов рифея и кембрия СССР: материалы к оценке геохронометра // Литология и полез. ископаемые. 1987. № 5. С. 78–96.
- Сергеев В.Н. Окремненные микрофоссилии докембрия: природа, классификация и биостратиграфическое значение. М.: ГЕОС, 2006. 280 с.
- Справочник по литологии. М.: Недра, 1983. 509 с.
- Bailey S.W. Crystal chemistry of the true mica // Reviews in Mineralogy. V. 13. Micas / Ed. S.W. Bailey. Chantilly, Virginia: Mineralogical Society of America, 1984. P. 13–66.
- Bartley J.K., Knoll A.H., Grotzinger J.P. et al. Lithification and fabric genesis in precipitated stromatolites and associated peritidal carbonates, Mesoproterozoic Billiakh Group, Siberia // SEPM Spec. Pub. 2000. V. 67. P. 59–73.
- Brigatti M.F., Guggenheim S. Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature and solid solution on atomistic models // Reviews in Mineralogy. V. 46. Micas: Crystal chemistry and metamorphic petrology / Eds A. Mottana, F.E. Sassi, J.B. Thompson, S. Guggenheim. Chantilly, Virginia: Mineralogy Society of America with Roma, Italy: Accademia Nazionale dei Lincei, 2002. P. 1–97.
- Drits V.A., Tchoubar C. X-Ray diffraction by disordered lamellar structures. Berlin, Heidelberg N.Y., London, Tokyo, Hong Kong, Barcelona: Springer-Verlag, 1990. 371 p.
- Drits V.A., McCarty D.K., Zviagina B.B. Crystal-chemical factors responsible for the distribution of octahedral cations over trans- and cis-sites in dioctahedral 2:1 layer silicates // Clay Clay Miner. 2006. V. 54. P. 131–153.
- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C. et al. Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale Pour L’etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 // Clay Clay Miner. 2006. V. 54. P. 761–772.
- Kogure T., Kameda J., Drits V.A. Novel 2:1 structure of phyllosilicates formed by annealing Fe³⁺, Mg-rich dioctahedral micas // Amer. Miner. 2007. V. 92. P. 1531–1534.
- Kogure T., Drits V., Inoue S. Structure of mixed-layer corrensite-chlorite revealed by high-resolution transmission electron microscopy (RTEM) // Amer. Miner. 2013. V. 98. P. 1253–1260.
- Rieder M., Cavazzini G., D’yakonov Y. et al. Nomenclature of the micas // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 41–48.
- Sakharov B.A., Besson G., Drits V.A. et al. X-ray study of the nature of stacking faults in the structure of glauconites // Clay Miner. 1990. V. 25. P. 419–435.
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A. Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile filling // Clay Clay Miner. 1999. V. 47. P. 555–566.
- Sakharov B.A., Lanson B. X-ray identification of mixed-layer structures. Modeling of diffraction effects. Chapter 2.3. Handbook of Clay Science. Part B. Techniques and Applications / Eds F. Bergaya, G. Lagaly. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London N.Y., Oxford: Elsevier, 2013. P. 51–135.
- Zviagina B.B., Drits V.A., S’rodon’ J. et al. The illite-aluminoceladonite series: Distinguishing features and identification criteria from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data // Clay Clay Miner. 2015. V. 63. P. 378–394.
- Zviagina B.B., Drits V.A., Sakharov B.A. et al. Crystal-chemical regularities and identification criteria in Fe-bearing, K-dioctahedral 1M micas from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data // Clay Clay Miner. 2017. V. 55(4). P. 234–251.

STRUCTURAL-CRYSTALLOCHEMICAL FEATURES OF MINERALS OF THE GLAUCONITE-ILLITE SERIES WITH HIGH MG CONTENTS FROM UPPER PROTEROZOIC DEPOSITS OF EASTERN AND NORTHERN SIBERIA

B. A. Sakharov^{1,*}, T. A. Ivanovskaya^{1,**}, V. A. Drits^{1,***}, A. T. Savichev^{1,****}

¹Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia

*e-mail: sakharovb@gmail.com

**e-mail: ivanovskayatata@mail.ru

***e-mail: victor.drits@mail.ru

****e-mail: savichev.1947@mail.ru

At the current level of research, a generalization of previously studied and new lithological-mineralogical and structural-crystal-chemical characteristics of globular phyllosilicates (GPS) of the glauconite-illite series with a high Mg content from Upper Proterozoic sections of Eastern and Northern Siberia (Uchur-May region, Anabar uplift) has been carried out. The classification of glauconite-illite minerals was carried out in accordance with the recommendations of the International Nomenclature Committees for mica and clay minerals, as well as on the basis of literature and our own data. The degree of aluminum content of minerals ($K_{Al} = {}^VI Al / ({}^{IV} Fe^{3+} + {}^VI Al)$) of the glauconite-illite series varies from 0.40 to 0.85, the content of Mg and K cations varies from 0.51 to 0.75 and from 0.63 to 0.80 f.u. (formula units), respectively. Using X-ray modeling method of diffraction patterns of oriented and non-oriented preparations of Upper Proterozoic GPS, the following were determined: the content of swelling layers (4–10%), their types (mica, smectite, chlorite), the nature of the alternation (short-range order factor $R = 0$), unit cell parameters $c \sin \beta$, $c \cos \beta / a$, average value of parameter b (9.018–9.074 Å). The conditions of glauconite formation in the Upper Proterozoic basins are considered, their influence on the structural and crystal-chemical features of magnesian hydrocarbons is discussed.

Keywords: globular layered silicates, structural-crystal-chemical features, Upper Proterozoic, Vendian, Middle and Lower Riphean, modeling of diffraction patterns