КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛАУКОНИТА КАРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

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

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

В работе представлены результаты изучения глауконита из отложений Каринского глауконитового месторождения. Выделенные зерна были исследованы комплексом физико-химических методов: рентгеновской дифрактометрией, мёссбауэровской спектроскопией ^{57}Fe , сканирующей электронной микроскопией с микропробным анализом, Фурье-спектроскопией инфракрасного поглощения. Особое внимание было уделено кристаллохимическим особенностям глобулярных слоистых силикатов и процессам образования глауконита.

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

CRYSTAL-CHEMICAL FEATURES OF GLAUCONITE FROM KARINSKOE DEPOSIT (SOUTH URALS)

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

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The results of mineralogical investigation of glauconite from the Karinskoe deposit are presented. Grains were studied using complex of chemical and physical methods: X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy ^{57}Fe , scanning electron microscopy and microprobe analyses, Fourier-transform infrared spectroscopy.

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

Glauconite from the Karinskoe deposit is characterized by a relatively high content of K, Fe, Mg. Content of total iron and potassium display a direct correlation. According to Mössbauer and IR spectroscopy data Fe^{2+} occupies not more than 10 % of the total iron content in glauconite. Crystal-chemical composition of mineral corresponds to «mature» glauconite, which was formed during the slow «maturing» of glauconite grains with increasing of the mica layers in its structure. Glauconite contains a small (10—15 %) amount of swelling layers. It can be proposed that smectite was a «precursor» for glauconite formation.

Keywords: glauconite, crystal-chemical features, glauconite maturity, Mössbauer and FTIR-spectroscopy, X-ray diffraction.

Введение

Вопросы образования слоистых силикатов с высоким содержанием железа (нонтронита, глауконита, Fe-иллита, Fe-сметита) различного возраста в условиях морских водоемов, их трансформационных преобразований и связанных с ними структурных изменений неоднократно рассматривались как в экспериментальных, так и теоретических работах [1—3, 6—8, 11, 20]. Отмечается, что образование глауконита обусловлено взаимодействием геохимических условий в пределах продуктивной толщи, скоростью седиментации и влиянием органического вещества при диагенезе [19, 20, 23].

Южноуральское Каринское проявление глауконита (рис. 1) находится на правом берегу р. Синары в 1 км к югу от д. Карино (Челябинская область, Кунашакский район). Опытнo-эксплуатационным карьером вскрыта пластообразная залежь глауконитовых песков, являющихся морскими осадками фадюшинской (кампан-маастрихт) свиты верхнего мела. Прибрежно-морские осадки фадюшинской свиты (K_2fd), представленные разнoзернистыми глинистыми песчаниками и гравелитами, залегают на песках и песчаниках камышловской свиты. Характерной особенностью этих пород является значительное содержание глауконита, благодаря чему они имеют тёмно-зелёный (до зеленовато-черного) цвет. Залежь представляет собой линзу, простирающуюся на 1150 м при ширине 200—400 м; ее средняя мощность 5.8 м. Сложена глини-

Рис. 1. Карта района. ● — местоположение Каринского месторождения глауконита

Fig. 1. Map of the region. ● — location of the Karinskoe glauconite deposit

тыми глауконитовыми песчаниками зеленого, синевато-зеленого и буровато-зеленого цвета. Глауконит обладает хорошими сорбционными свойствами и может быть использован для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод, минерал довольно широко используется в качестве осадочного геохронометра [5].

Глауконит относится к группе слюд с дефицитом межслоевых катионов и является минералом с непостоянным и сложным составом. Это богатый Fe^{3+} сложный калийсодержащий слоистый алюмосиликат, его кристаллохимическая формула согласно номенклатуре AIPEA: $\{\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}\}_{x+y}[\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}]_x[\text{Al}, \text{Fe}^{3+}]_{2-x}(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, где ${}^{\text{VI}}\text{Al}/({}^{\text{VI}}\text{Al} + {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}) \leq 0.5$, а $\{\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}\}$, $[\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}]$, (Si, Al) — соответственно межслоевые, октаэдрические и тетраэдрические позиции структуры [21]. Анионный состав октаэдрических позиций — $\text{O}_4(\text{OH})_2$, две позиции имеют *cis*-конфигурацию расположения ОН-групп по ребру октаэдра, которое является общим для них, и одна позиция — *trans*-конфигурацию (ОН-группы в противоположащих вершинах). В диоктаэдрических слоистых силикатах октаэдрические катионы Al, Fe, Mg заполняют только *cis*-позиции, *trans*-позиция остается вакантной. Для определения характера распределения катионов по структурным позициям решетки глауконита привлекаются данные ИК-спектроскопии валентных колебаний ОН-групп и ${}^{57}\text{Fe}$ -мёссбауэровской спектроскопии.

В классическом варианте интерпретации данных мёссбауэровской спектроскопии считается, что ионы железа занимают как *cis*-, так и *trans*-октаэдрические позиции решетки глауконита, а также тетраэдрические и межслоевые позиции [24]. В методике восстановления распределения катионов на основе ИК-данных ОН-групп и мёссбауэровской спектроскопии, развитой В. А. Дрицем, Л. Г. Дайняк, Г. Бессоном и др. [13, 15, 16, 18, 22], принимается, что октаэдрические катионы занимают только *cis*-позиции. При этом широкие вариации параметров ИК и мёссбауэровских спектров связываются с различными вариантами пар и троек катионов в ближайшем окружении соответственно ОН-групп и ионов железа, что и используется для восстановления катионного распределения. Такой подход успешно применялся при количественном анализе кристаллохимических особенностей глауконита различного происхождения, в том числе глауконита из верхнерифейских песчаников и алевролитов уксской свиты Южного Урала [4, 5].

Основной задачей наших исследований было изучение кристаллохимических характеристик глауконита Каринского месторождения с использованием данных микронной электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК- и мёссбауэровской спектроскопии, определение спектральных сигнатур данного минерала и реконструкция важнейших особенностей осадкообразования на основе полученных данных.

Материалы и методы исследования

Зерна глауконита из образцов глинистых черно-зеленых глауконитовых песчаников, отобранных в ходе полевых работ на объекте, выделялись под бинокулярным микроскопом. Морфология поверхности и состав частиц минералов изучались под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) Jeol JSM-6400, укомплектованным микронной энергодисперсионной приставкой Link ISIS (оператор В. Н. Филиппов).

Рентгенофазовый анализ зерен глауконита был выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$, 30 кВ, 20 мА, Ni-фильтр, области сканирования 2θ 2—52° и 55—65°). Фазовый минеральный состав анализировался в частично ориентированных препаратах в воздушно-сухом состоянии и после насыщения этиленгликолем, а также в неориентированных препаратах.

Инфракрасные спектры (ИК) были получены на Фурье-спектрометре «Люмекс ФТ-02» в диапазоне 400—4000 см^{-1} с инструментальным разрешением 2 см^{-1} по 256 сканам. Препараты готовились в виде прессованных таблеток 0.8 г КВг с малой навеской растертого образца. Для получения обзорного спектра использовалась навеска 1.7 мг, с навеской 3.3 мг отдельно записывалась область проявления валентных колебаний ОН-групп 3000—4000 см^{-1} . Декомпозиция спектрального контура ИК-поглощения производилась с помощью программы PeakFit v 4.12 в предположении формы Фойгта контуров линий.

Кристаллохимическое состояние железа в структуре глауконита определялось методом мёссбауэровской спектроскопии. Мёссбауэровские (ЯГР) спектры ${}^{57}\text{Fe}$ записывались в режиме тонкого поглотителя на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей $-4 \dots +4$ мм/с с разрешением в 1024 канала при комнатной температуре и температуре 80 К. Препарат (20 мг) для съёмки спектра готовился в виде истертой до состояния пудры пробы. Изомерный сдвиг определялся относительно α -Fe. При обработке спектров использовалось стандартное программное обеспечение спектрометра Univem.

Результаты и обсуждение

Зерна глауконита Каринского месторождения имеют округлую или удлинённую веретенообразную типично глобулярную форму (рис. 1, а, б, в), размеры в среднем от 0.10 до 0.35 мм и зеленую либо темно-зеленую окраску. Их поверхность нередко покрыта трещинами синерезиса (рис. 2, с, д). Отдельные зерна глауконита могут состоять из сцементированных глобул. На электронно-микроскопических снимках можно видеть, что сложен глауконит произвольно ориентированными изометричными пластинками (рис. 2, е, ф). Подобная ламеллярная микроструктура зерен подтверждает зрелую природу глауконита.

Химический состав зерен глауконита по данным микропробного анализа приведен в таблице 1. Содержание оксидов элементов в Каринском глауконите варьирует в следующих пределах: K_2O — от 4.60 до 8.69 %; Fe_2O_3 (общее) — от 14.67 до 21.74 %; MgO — от 4.07 до 6.27 %; CaO — от 0.37 до 1.26 %; Al_2O_3 — от 7.17 до 13.17 %; SiO_2 — от 47.86 до 59.58 %.

На дифрактограммах глауконит диагностируется по серии базальных отражений 001 с межплоскостными расстояниями $d/n \approx 10.0, 5.0$ (очень слабое), 3.35 Å, а также по небазальным рефлексам (*hkl*), наиболее интенсивные из которых: $d/n \approx 4.53$ (020), 2.59 (130), 2.40 (13-2), 1.511 Å (060) (рис. 3). Интенсивность базальных рефлексов на дифрактограммах неориентированных образцов ниже, чем небазальных. Набор рефлексов глауконита соответствует политипной модификации 1Md, сами отражения несколько уширены. Считается, что критериями структурной упорядоченности глауконита являются интенсивные отражения: -112 и 112 , а также хорошо разрешающиеся рефлексы -111 и 021 [4]. В наших образцах интервал отражений 021 и 111 на дифрактограммах характеризуется довольно интенсивным рефлексом -112 с $d \sim 3.643$ Å и

Рис. 2. СЭМ-изображения зерен глауконита (a, b, c), микроструктуры их внешней (d) и внутренней поверхности, сложенной ламеллярными частицами (e, f), сферических образований на поверхности глауконитовых зерен (g, h)

Fig. 2. SEM-images of glauconite grains (a, b, c), microtextures of their outer (d) и inner surface consist of lamellar particles (e, f), spherical formations on the glauconite grain surface (g, h)

Таблица 1. Химический состав зерен глауконита (вес. %) по данным микропробного анализа

Table 1. Chemical composition of glauconite grains (wt. %) according to results of microprobe analyses

№ анализа Analysis No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Сумма Total
1	52.30	11.39	14.67	5.48	0.66	5.22	0.40	90.13
2	57.96	13.18	14.78	6.12	0.87	4.60	1.33	98.84
3	55.26	7.80	20.42	5.58	0.80	8.05	0.17	98.08
4	47.86	7.17	20.89	4.59	0.49	7.72	0.27	88.99
5	54.92	11.90	16.26	4.59	1.25	5.42	—	94.34
6	52.84	10.56	21.74	4.07	1.03	8.69	—	98.93
7	48.46	9.61	21.37	4.48	0.66	7.92	—	92.50
8	58.95	12.79	15.50	4.34	0.92	5.52	0.07	98.09
9	59.58	12.17	16.57	6.27	1.26	4.82	—	100.67
10	54.46	10.24	17.70	4.85	1.14	5.39	0.49	94.27
11	56.00	8.50	21.09	5.51	0.37	8.61	—	100.08

Рис. 3. Дифрактограммы частично ориентированных препаратов глауконита в воздушно-сухом (а) и насыщенном этиленгликолем (б) состоянии, а также фрагмент дифрактограммы неориентированного образца (а') в области отражений 060 глауконита. Межплоскостные расстояния приведены в ангстремах. Qtz — кварц

Fig. 3. Diffractograms of partially-oriented slides of glauconite in the air-dry (a) and ethyleneglycol-saturated (b) states and a fragment of X-ray diffraction pattern at the 060 -region (a'). Spacing in angstroms. Qtz — кварц

слабым пиком 112 с $d \sim 3.062$ Å, а также отчетливыми, но слаборазрешающимися отражениями -111 с $d \sim 4.36$ Å и 021 с $d \sim 4.13$ Å, что свидетельствует о некоторой трехмерной неупорядоченности глауконита.

При насыщении образца этиленгликолем базальный рефлекс 001 с межплоскостным расстоянием $d/n \approx 10.0$ Å делится на два менее интенсивных отражения с $d/n = 10.27$ и 9.88 Å соответственно, что свидетельствует о присутствии в образце двух фаз: слюистой (глауконитовой) и смеша-

нослонной глауконит/сметитовой с содержанием разбухающей компоненты 10—15 %. Как известно, разбухающие пакеты могут входить в структуру глауконита в различных соотношениях, образуя непрерывный ряд смешанослойных образований состава слюда/сметит. В области 060 на дифрактограмме неориентированных образцов зеленого глауконита отмечается рефлекс с $d_{060} = 1.511$ Å ($b = 9.066$ Å), свидетельствующий о диоктаэдрической природе минерала и характерный для типичного глауконита.

ИК-спектр глауконита в среднечастотном характеристическом диапазоне (400 — 1400 см $^{-1}$) содержит две интенсивные группы полос, центрированные при 1000 и 460 см $^{-1}$, и ряд малоинтенсивных полос в диапазоне 650 — 900 см $^{-1}$ (рис. 4). Характер спектра и максимумы поглощения (1070 , 995 , 820 , 690 , 496 , 460 , 437 см $^{-1}$) соответствуют значениям, приведенным для минерала в литературе [14]. Декомпозиция среднечастотного характеристического спектрального диапазона выявляет не менее 12 индивидуальных полос (табл. 2). Основная полоса в спектре с максимумами около 995 см $^{-1}$ с высокочастотным плечом 1070 см $^{-1}$ относится к валентным колебаниям мостиковых связей Si—O—Si. Низкочастотное крыло полосы, представленное суперпозицией интенсивной линии с максимумом 992 см $^{-1}$ и менее интенсивными сателлитами при 957 и 1026 см $^{-1}$ с шириной на половине высоты (FWHM) 50 — 60 см $^{-1}$,

Рис. 4. Спектры ИК-поглощения глауконита и их декомпозиция в области характеристических частот колебаний решетки минерала (а) и частот валентных колебаний ОН-групп (b' — обзорный спектр; b — спектральные компоненты). Параметры индивидуальных линий спектров даны в табл. 2

Fig. 4. FTIR absorption spectra of glauconite and their decomposition in the region of the characteristic vibration frequencies of the mineral lattice (a) and the of stretching modes of OH-groups (b' — overview spectrum; b — spectral components). Parameters of individual lines of spectra are given in table 2

Таблица 2. Декомпозиция ИК-спектра глауконита
Table 2. Decomposition of FTIR spectrum of glauconite

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

Примечание: $n_{\max}$ — положение максимума пика, FWHM — ширина на половине высоты пика, L/G — фактор формы линии Фойгта, A — относительная площадь пика; n — валентные моды, d — деформационные моды, T — трансляционные решеточные моды.

Note: $n_{\max}$ — the position of the maximum of the peak, FWHM is full width at half maximum, L/G — factor of line shape Voigt, A — relative peak area; n — stretching modes, d — bending modes, T — translational lattice modes.

относится к модам антисимметричных валентных колебаний Si—O—Si в тетраэдрической сетке слоистого силиката. Высоочастотное плечо, состоящее из двух компонентов 1077 и 1121 cm^{-1} (FWHM = 74, 113 cm^{-1}), сформировано симметричными валентными колебаниями Si—O—Si-связей кремнекислородных сеток глауконита. Ряд малоинтенсивных полос в области 900—650 cm^{-1} ИК-спектра аппроксимирован тремя полосами с максимумами 914, 818 и 677 cm^{-1} . Первая относится к внутрислоистым Si—O—Al-валентным колебаниям, вторая — к деформационным колебаниям OH-групп в координации с ионами Mg^{2+} с Fe^{3+} октаэдрического слоя решетки глауконита. Относительно интенсивная полоса 677 cm^{-1} соответствует колебаниям Fe^{3+} —O-связей слоя [4]. Группа интенсивных низкочастотных полос является суперпозицией полос с максимумами 533, 497, 460, 437 и 431 cm^{-1} . Первые две приписаны колебаниям связей Al—O и Mg—O, а полоса 460 cm^{-1} — к деформационным колебаниям Si—O—Al-связей. Две самые низкочастотные полосы (431, 437 cm^{-1}), по-видимому, соотносятся с трансляционным типом колебаний решетки глауконита.

Область валентных колебаний OH-групп (рис. 4, б, в) представлена широким максимумом в области 3200—

3400 cm^{-1} колебаний молекул адсорбированной воды и интенсивной широкой полосой с максимумами вблизи 3550 и 3600 cm^{-1} , которые образованы индивидуальными полосами валентных колебаний OH-групп, соединяющих катионы октаэдрических слоев минерала. Частоты валентных колебаний OH-групп зависят от типа ближайших катионов в двух соседних *cis*-октаэдрах. Индивидуальные полосы OH-групп в районе 3600 cm^{-1} связаны с комбинациями катионных пар Al и Mg, а полосы в области 3550 cm^{-1} появляются при наличии в их составе ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} [13, 15, 16, 22]. Анализ ИК-поглощения в области валентных колебаний OH-групп показал, что в глауконитовых зернах присутствуют связанные OH-группами катионные пары R^{3+} — R^{3+} (Al—Al, Al— Fe^{3+} , Fe^{3+} — Fe^{3+}), R^{2+} — R^{3+} (Al—Mg, Al— Fe^{2+} , Mg— Fe^{3+}) и R^{2+} — R^{2+} (Mg—Mg, Mg— Fe^{2+}) в пропорции 3.9 : 1 : 1.8, рассчитанной по суммарным интенсивностям соответствующих интегральных интенсивностей индивидуальных OH-полос (рис. 4, б, табл. 2).

Наиболее высокие значения интегрального поглощения отмечены у полос $\text{Fe}^{3+}\text{OHFe}^{3+}$, AlOHAl, MgOHMg, то есть однородных моновалентных катионных пар. Это объясняется тенденциями к сегрегации Fe, Al, Mg и упорядочению структуры за счет изовалентного окружения ка-

тионов. Согласно данным [13], у диоктаэдрических глинистых минералов полосы валентных колебаний ОН-групп в конфигурациях MgOHFe^{3+} и AlOHFe^{2+} имеют одинаковое положение ($3559 \pm 3 \text{ см}^{-1}$), поэтому полосу 3 в табл. 3 с максимумом 3558 см^{-1} можно отнести к обоим конфигурациям ОН-групп. С учетом этого расчет состава октаэдрической сетки по методике [22] приводит к следующим диапазонам формульных единиц катионов: Al — 0.67—0.72, Mg — 0.61—0.55, Fe^{3+} — 0.65—0.59, Fe^{2+} — 0.08—0.13. Степень окисления железа, по данным ИКС, очень высокая — $\text{Fe}^{3+}/\text{SFe} = 0.89\text{—}0.82$ ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.12\text{—}0.22$). Соответственно, полосы $\text{Fe}^{2+}\text{OHFe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+}\text{OHFe}^{3+}$ (3500 и 3515 см^{-1} по [16]) в ИК-спектре не обнаруживаются. Вероятно, полоса 3558 см^{-1} по большей части относится к группировкам MgOHFe^{3+} . При такой интерпретации реализуются первые значения в приведенных диапазонах формульных единиц катионов и величин, характеризующих степень окисления железа ($\text{Fe}^{3+}/\text{SFe} = 0.89$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.12$).

Мёссбауэровские спектры глауконита, полученные при комнатной температуре образца и после его охлаждения до 80 К, показаны на рис. 5. Спектры представлены интенсивным дублетом с изомерным сдвигом ($\text{IS} \sim 0.35$ (280 К), 0.45 (80 К) мм/с) и квадрупольным расщеплением ($\text{QS IS} \sim 0.45$ (280 К), 0.5 (80 К) мм/с), характерным для ионов в октаэдрической координации Fe^{3+} , а также малоинтенсивными дублетами с высокими значениями $\text{IS} \sim 1.1\text{—}1.2$ (280 К), 1.3 (80 К) мм/с и $\text{QS} \sim 2.7$ (280 К), 2.9 (80 К) мм/с, относящимися к октаэдрическим ионам Fe^{2+} . Компоненты дублетов сильно уширены, так как представляют собой неразрешенную суперпозицию нескольких близких по параметрам спектральных компонентов. Декомпозиция подобных спектров неоднозначна, поэтому требуется предопределенная модель представления суперпозиции дублетов. Нами использован подход, описанный в статьях [15, 16], где различие в квадрупольных расщеплениях дублетов ионов как Fe^{3+} , так и Fe^{2+} связывается не с кристаллографически различным положением ионов в

решетке глауконита, а с вариациями этой величины у ионов в однотипной октаэдрической *cis*-позиции вследствие изменчивости состава катионов в трех соседних *cis*-октаэдрах. В совокупности катионов Al, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} возможны 20 комбинаций с повторениями. Расчетные значения величин QS у ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} варьируют при комнатной температуре соответственно от 0 и 1.20 мм/с (ближайшие катионы — 3Fe^{2+}) до 1.32 и 2.96 мм/с (2AlMg) [15, 16]. Поскольку полосы ИК-поглощения $\text{Fe}^{2+}\text{OHFe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+}\text{OHFe}^{3+}$ в нашем случае не наблюдались, то катионная комбинация ближайшего окружения ионов железа в виде трех ионов двухвалентного (3Fe^{2+}) исключена.

Как и в статье [5] по изучению верхнерифейских глауконитов уксской свиты Южного Урала, аппроксимация спектров была выполнена в модели трех дублетов Fe^{3+} и трех дублетов Fe^{2+} с одинаковыми и типичными для октаэдрических позиций железа величинами изомерного сдвига (0.4 и 1.1 мм/с соответственно), а начальные значения квадрупольного расщепления составили 0.4, 0.6, 1.0 мм/с для Fe^{3+} и 1.7, 2.4, 2.6 для ионов Fe^{2+} . Для 80 К спектра соответствующие величины QS были увеличены на 0.2 мм/с. В процессе фиттинга спектров варьировались интенсивности, IS, QS дублетов и полуширина (Γ) их компонентов.

На рис. 5 видно, что выбранная 6-компонентная модель хорошо описывает спектры, полученные как при комнатной температуре, так и при 80 К. Полученные подгоночные параметры дублетов и их соотношение с катионным окружением на основе данных по расчетным значениям QS [15, 16] представлены в табл. 3. Жирным шрифтом выделены наиболее вероятные типы окружения, расчетные значения QS которых близки к определенным параметрам дублетов и комбинации катионов. Эти выделенные комбинации хорошо согласуются с результатами ИК-определения наборов катионных пар, координирующих октаэдрические ОН-группы. В ближайшем окружении ионов Fe^{3+} чаще других катионов обнаруживаются ионы Fe^{3+} , а у ионов Fe^{2+} — Fe^{2+} и Fe^{3+} . Степень окисления

Таблица 3. Параметры мёссбауэровских спектров глауконита при 290 и 80 К и типы катионного окружения

Table 3. Mössbauer spectra parameters of glauconite at 290, 80 K and types of cation arrangements

Дублеты Doublets	T, K	IS, мм/с	QS, мм/с	A, %	Γ , мм/с	Типы катионного окружения Types of cation arrangements
D1 Fe^{3+}	290	0.354 ₂	0.238 ₃	29	0.33 ₁	3Fe³⁺ , 2MgFe ²⁺ , 2Fe ³⁺ Al, 2Fe ²⁺ Fe ³⁺
	80	0.460 ₃	0.263 ₄	26	0.32 ₁	
D2 Fe^{3+}	290	0.355 ₃	0.57 ₁	24	0.33 ₁	2AlFe³⁺ , 2MgFe ³⁺
	80	0.460 ₄	0.58 ₂	23	0.34 ₁	
D3 Fe^{3+}	290	0.38 ₁	0.82 ₁	37	0.67 ₂	2MgAl , 2Fe ³⁺ Mg, AlMgFe ²⁺ , 2Fe ³⁺ Fe ²⁺
	80	0.44 ₁	0.83 ₄	41	0.74 ₄	
D4 Fe^{2+}	290	0.90 ₆	2.0 ₁	4	0.5 ₁	2Fe³⁺Al , 3Mg, 2Fe ²⁺ Fe ³⁺
	80	1.21 ₆	2.6 ₁	4	0.42 ₇	
D5 Fe^{2+}	290	1.04 ₂	2.41 ₆	2	0.3 ₁	MgFe ²⁺ Fe ³⁺ , 2Fe ²⁺ Al, 2MgFe³⁺
	80	1.36 ₂	2.67 ₃	2	0.21 ₄	
D6 Fe^{2+}	290	1.19 ₂	2.72 ₂	4	0.31 ₃	2MgFe³⁺ , AlMgFe ²⁺ , 2Fe ³⁺ Fe ²⁺
	80	1.32 ₇	3.01 ₄	4	0.33 ₅	

Примечание: IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, A — относительная площадь, Γ — полуширина пиков.

Note: IS — isomer shift, QS — quadrupole splitting, A — relative area, Γ — full width at half maximum.

Рис. 5. Мёссбауэровские спектры ^{57}Fe глауконита, записанные при комнатной температуре образца и при 80 К, и разложение их на дублеты Fe^{3+} и Fe^{2+} . В нижних частях спектров показаны разности экспериментального спектра и суммы выделенных дублетов. Параметры дублетов D1—D6 приведены в табл. 3

Fig. 5. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of glauconite at room temperature and 80 K and their decomposition into Fe^{3+} and Fe^{2+} doublets. The differences between the experimental spectrum and the sum of the selected doublets are shown in the lower parts of the spectra. The parameters of doublets D1—D6 are given in table 3

ионов железа определена как отношение суммарных площадей под контурами дублетов ионов одной валентности с учетом различий фактора Дебая — Валлера для ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , значения которых взяты из данных [17] для октаэдрических позиций селадонита. Полученные значения $\text{Fe}^{3+}/\text{SFe} = 0.885$ (290 K), 0.895 (80 K) или $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.13$ (290 K), 0.12 (80 K) соответствуют аналогичным значениям, рассчитанным из ИК-спектров ОН-групп при соотношении полосы поглощения 3 в табл. 2 с максимумом 3558 см^{-1} к MgOHFe^{3+} . Степень окисления железа Каринского глауконита из Южноуральских верхнемеловых

глинистых песчаников гораздо выше, чем у более древнего глауконита верхнерифейских песчаников и алевролитов уксской свиты Южного Урала ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.47\text{—}1.0$ [5]).

Кристаллохимические формулы минералов были рассчитаны на основании результатов микронзондового анализа (табл. 1) согласно предположению о постоянном составе анионного каркаса $(\text{O}_{10}(\text{OH})_2)^{-22}$. Они приведены в таблице 4 в формульных единицах (ф. е.) с учетом степени окисления железа по данным мёссбауэровской спектроскопии и катионного состава по данным ИКС. Сумма зарядов анионного каркаса $(\text{O}_{10}(\text{OH})_2)^{-22}$ при расчете счи-

Таблица 4. Кристаллохимические формулы глауконита (ф. е.)

Table 4. Crystal-chemical formulas of glauconite (f. u.)

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

Примечание: $\text{Fe}_i = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + ^{\text{VI}}\text{Al}^{3+})$; « — » — не обнаружен.

Note: $\text{Fe}_i = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + ^{\text{VI}}\text{Al}^{3+})$, « — » — not detected.

Рис. 6. Диаграмма Менье — Эль Албани [19], отражающая области железосодержащих глинистых и смешанослойных минералов в зависимости от отношения суммарного межслоевого заряда к 1/4 ф. е. кремния ($4M^+/Si$, где $M^+ = Na + K + 2Ca$) и отношения ф. е. железа к сумме октаэдрических катионов. MLM — смешанослойные минералы, • — фигуративные точки исследуемых образцов

Fig. 6. Meunier — El Albani diagram [19] reflecting iron-containing clay and mixed-layered minerals depending on the ratio of the total interlayer charge to 1/4 f. u. silicon ($4M^+/Si$, where $M^+ = Na + K + 2Ca$) and the ratio f. u. iron to the amount of octahedral cations. MLM — mixed-layered minerals, • — figurative points of the studied samples

тается постоянной, предполагается, что железо в структуре глауконита присутствует как в трехвалентной, так и в двухвалентной форме. Преобладающим катионом октаэдрической сетки минерала является $VI Fe^{3+}$ (0.72—1.18 ф. е.), содержание октаэдрического Al меняется в пределах 0.30—0.83 ф.е. Степень железистости (Fe-индекс) $Fe_i = VI Fe^{3+} / (VI Fe^{3+} + VI Al^{3+})$ варьирует от 0.46 до 0.78, а содержание межслоевого калия колеблется от 0.35 до 0.75 ф. е.

Величина октаэдрического заряда изменяется от 0.39 до 0.61, а тетраэдрического — от 0.15 до 0.39, суммарный заряд слоя варьирует от 0.57 до 0.88 и компенсируется межслоевыми катионами K, Na и Ca. Следует отметить, что химический состав глауконитовых зерен из одного стратиграфического интервала характеризуется некоторой вариативностью, что может свидетельствовать о разной степени зрелости различных зерен минерала.

Также можно видеть, что четкая корреляция прослеживается в глауконите между K и Fe (коэффициент корреляции между K и Fe в кристаллохимических формулах равен 0.94), эти элементы демонстрируют хорошую взаимозависимость. В отличие от глауконита из карбонатных пород не наблюдается корреляции между K и Si, Al, Mg. Принято считать, что содержание калия в обменных позициях глауконита является показателем степени «зрелости» минерала, отражая длительность периода «накопления» перед захоронением осадка [9, 12]. В соответствии с классификацией по степени «зрелости» [11] каринский глауконит относится к зрелой разновидности, для которой содержание K_2O составляет 6—8 %.

Состав изученных глауконитовых глобул примерно одинаков и на сколе глобул, и на их поверхности, при этом кристаллохимические формулы минерала соответствуют почти идеальному глаукониту. На диаграмме Менье — Эль Албани [19] фигуративные точки глауконитовых зерен попадают почти в центр поля глауконита (рис. 6), что может свидетельствовать о медленном «созревании» минерала в продуктивной толще.

Интересной особенностью глауконитовых глобул Каринского месторождения оказались рассеянные по их поверхности зерна размером 1—3 микрона (рис. 2, g, h), отличающиеся под электронным микроскопом более светлым контрастом, сложенные произвольно-ориентированными пластинками так же, как и основная масса глауконита, но имеющие несколько другой химический состав. Содержание SiO_2 в сферических образованиях, по данным микропробного анализа, варьирует от 73.07 до 82.21, Al_2O_3 — от 6.30 до 7.05, $Fe_2O_{3\text{общ}}$ — от 4.61 до 8.31, K_2O — от 1.27 до 1.91, MgO — от 2.11 до 2.46 вес.%. По сравнению с глауконитовыми зернами в них существенно ниже содержание Fe, Mg, K, и выше — Si, минерал предположительно соответствует иллит/сметитовой фазе с преобладанием смектита и низким слоевым зарядом. Можно допустить, что при генезисе глауконитовых зерен стехиометрически избыточные элементы были «отжаты» из исходного ферриалюмосиликатного геля и образовали собственную силикатную фазу.

Выводы

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

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

Изученный нами минерал соответствует по кристаллохимическому составу зрелому глаукониту, формировавшемуся при медленном созревании глауконитовых зерен с постепенным увеличением слюистых слоев в структуре. Глауконит содержит в своей структуре небольшое (10—15 %) количество разбухающих слоев. Можно предположить, что смектит являлся «прекурсором» при образовании глауконита. Формирование глауконита в породах фадюшинской свиты могло происходить в результате диффузии K и Fe через рыхлый осадок к восстановительным

участкам, возникающим вокруг органического вещества и Fe-Al-сметита. Источником ионов калия явилась морская вода и растворяющиеся полевошпатовые минералы.

Исследования проводились на базе ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН в рамках темы НИР «Минералообразование в различных геологических средах, конституция и свойства минералов, биоминералов и аморфных веществ, минералогия рудных районов и месторождений, кристаллогенезис, получение новых материалов на минеральной основе» ГР № АААА-А17-117121270036-7.

Литература

1. Афанасьева Н. И., Зорина С. О., Губайдуллина А. М., Наумкина Н. И., Сучкова Г. Г. Кристаллохимия и генезис глауконита из разреза «Меловатка» (сеноман, юго-восток Русской плиты) // Литосфера. 2013. № 2. С. 65–75.
2. Гептнер А. Р., Ивановская Т. А., Покровская Е. В. и др. Глауконит из вулканотерригенных отложений палеогена Западной Камчатки // Литология и полезные ископаемые. 2008. № 3. С. 255–279.
3. Дриц В. А., Каменева М. Ю., Сахаров Б. А. и др. Проблема определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкозернистых филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 200 с.
4. 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 полезные ископаемые. 2010. № 6. С. 620–643.
5. Зайцева Т. С., Горохов И. М., Ивановская Т. А. и др. Мёсбауэровские характеристики, минералогия и изотопный возраст (Rb-Sr, K-Ar) верхнерифейских глауконитов уксской свиты Южного Урала // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2008. Т. 16. № 3. С. 3–25.
6. 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 полезные ископаемые. 2015. № 6. С. 510–537.
7. Симакова Ю. С. Особенности глобулярных слоистых силикатов Чим-Лоптюгского месторождения горячих сланцев // Вестник ИГ КНЦ УрО РАН. 2016. № 9–10. С. 52–57.
8. Adriaens R., Vandenberghe N. and Elsen J. Natural clay-sized glauconite in the Neogene deposits of the Campine basin (Belgium) // Clays and Clay Minerals, 2014, Vol. 62, No. 1, P. 35–52.
9. Amorosi A. Glaucony and verdine // Encyclopaedia of Sediments and Sedimentary Rocks/Middleton G.V. (Ed.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2003. P. 331–333.
10. Amorosi A., Sammartino I., Tateo F. Evolution patterns of glaucony maturity: A mineralogical and geochemical approach // Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2007, V. 54 (11), pp. 1364–1374.
11. Banerjee S., Bansal U., Thorat A. V. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition // Journal of Palaeogeography, 2016, V. 5, Issue 1, P. 1–108.
12. Bansal U., et al. Origin and geochemical characterization of the glauconites in the Upper Cretaceous Lameta Formation, Narmada Basin, central India // Journal of Palaeogeography, V. 7, No. 2, P. 99–116.
13. Besson G., Drits V. A. Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH-stretching

region. Part I: Identification of the stretching bands // Clays and clay Minerals. 1997. V. 45. No. 2. P. 158–169.

14. Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species. Extended library. Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2014. V. 1705 p. DOI 10.1007/978-94-007-7128-4.

15. Dainyak L. G., Drits V. A., Heifits L. M. Computer simulation of cation distribution in dioctahedral 2:1 layer silicates using IR-data: application to Mössbauer spectroscopy of a glauconite sample // Clays and clay Minerals. 1992. V. 40. No. 4. P. 470–479.

16. Dainyak L. G., Rusakov V. S., Sukhorukov I. A., Drits V. A. Octahedral cation distribution in glauconites from Southern Urals by combination of crystal-chemical model and quasi-continuous model-independent quadrupole splitting distributions (QSD) fitted to their Mössbauer spectra // Eur. J. Mineral. 2013. V. 25. P. 405–414.

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

18. Kodama H. Infrared spectra of minerals; reference guide to identification and characterization of minerals for the study of soils // Research Branch Agriculture Canada, Technical Bulletin. 1985. P. 140–150.

19. Meunier A., El Albani A. The glauconite—Fe-illite—Fe-smectite problem: a critical review // Terra Nova. 2007. V. 19. P. 95–104.

20. Odin G.S., Matter A. De glauconiarum origine // Sedimentology. 1981. V. 28. P. 611–641.

21. Rieder M. et al. Nomenclature of the micas // Clays and Clay Minerals. 1998. Vol. 46, 5, P. 586–595.

22. Slonimskaya M. V., Besson G., Dainyak L. G. et al. Interpretation of the IR spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-stretching frequencies // Clay Minerals. 1986. V. 21. P. 377–388.

23. Van Houten F. B. and Purucker M. E. On the Origin of Glauconitic and Chamositic Granules // Geo-Marine Letters, 1985, 5. P. 47–49.

24. Vandenberghe R. E., De Grave E. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences // Mössbauer Spectroscopy. Tutorial Book (Ed. by Yutaka Yoshida and Guido Langouche). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. P. 91–186.

References

1. Afanas'eva N. I., Zorina S. O., Gubajdullina A. M., Naumkina N. I., Suchkova G. G. *Kristallohimiya i genezis glaukonita iz razreza «Melovatka» (senoman, yugo-vostok Russkoj plity)* (Crystallochemistry and genesis of glauconite from section «Melovatka» (South East of Russian plate)). Litosfera, 2013, No. 2, pp. 65–75.
2. Geptner A. R., Ivanovskaya T. A., Pokrovskaya E. V. et al. *Glaukonit iz vulkanoterrigennykh otlozhenii paleogena Zapadnoi Kamchatki* (Glauconite from Paleogene volcano-terrigeneous rocks in Western Kamchatka). Lithol. Miner. Resour., 2008, V. 43, pp. 228–249.
3. Drits V. A., Kameneva M. Yu., Saharov B. A. et al. *Problemy opredeleniya real'noj struktury glaukonitov i rodstvennykh tonkozernistykh fillosilikatov* (Problems of determination of real structure and similar fine-grained Phyllosilicates). Novosibirsk: Nauka, 1993, 200 p.
4. Drits V. A., Ivanovskaya T. A., Sakharov B. A. et al. *Priroda strukturno-kristallohimicheskoi neodnorodnosti glaukonita s povyshennym soderzhaniem Mg (rifei, Anabarskoe podnyatie)* (Nature of the Structural and Crystal Chemical Heterogeneity

of the Mg Rich Glauconite (Riphean, Anabar Uplift)). *Lithol Miner Resour*, 2010, V. 45, No. 6, pp. 555–576.

5. Zaitseva T. S., Gorokhov I. M., Ivanovskaya T. A et al. *Messbauerovskie harakteristiki, mineralogiya i izotopnyi vozrast (Rb-Sr, K-Ar) verhnereifskikh glaukonitov ukskoi svity Yuzhnogo Urala* (Mössbauer Characteristics, Mineralogy and Isotopic Age (Rb-Sr, K-Ar) of Upper Riphean Glauconites from the Uk Formation, the Southern Urals). *Stratigraphy and Geological Correlation*. 2008, V. 16, No. 3, pp. 227–247.

6. Ivanovskaya T. A., Zviagina B. B., Sakharov B. A. et al. *Globulyarnye sloistye silikaty glaukonit-illitovogo sostava v otlozheniyah verhnego proterozoya i nizhnego kembriya* (Globular Layer Silicates of the Glauconite–Illite Composition in Upper Proterozoic and Lower Cambrian Rocks). *Lithol. Miner. Resour.* 2015, V. 50, No. 6, pp. 452–477.

7. Simakova Y. S. *Osobennosti globulyarnykh sloistyykh silikatov Chim-Loptyugskogo mestorozhdeniya goryuchih slantsev* (Crystal-chemical features of globular layer silicates from the Chim-Loptyuga oil shale deposit). *Vestnik IG Komi SC UB RAS*, 2016, No. 9–10, pp. 52–58.

8. Adriaens R., Vandenberghe N. and Elsen J. Natural clay-sized glauconite in the Neogene deposits of the Campine basin (Belgium). *Clays and Clay Minerals*, 2014, V. 62, No. 1, pp. 35–52.

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

10. Amorosi A., Sammartino I., Tateo F. Evolution patterns of glaucony maturity: A mineralogical and geochemical approach. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, V. 54 (11), pp. 1364–1374.

11. Banerjee S., Bansal U., Thorat A. V. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition. *Journal of Palaeogeography*, 2016, V. 5, Issue 1, pp. 1–108.

12. Bansal U. et al. Origin and geochemical characterization of the glauconites in the Upper Cretaceous Lameta Formation, Narmada Basin, central India. *Journal of Palaeogeography*, V. 7, No. 2, pp. 99–116.

13. Besson G., Drits V. A. Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching re-

gion. Part I: Identification of the stretching bands. *Clays and clay Minerals*, 1997, V. 45, No. 2, pp. 158–169.

14. Chukanov N. V. *Infrared spectra of mineral species. Extended library*, Springer Dordrecht Heidelberg NewYork London, 2014, V. 1705, p. DOI 10.1007/978-94-007-7128-4.

15. Dainyak L. G., Drits V. A., Heifits L. M. Computer simulation of cation distribution in dioctahedral 2:1 layer silicates using IR-data: application to Mössbauer spectroscopy of a glauconite sample. *Clays and clay Minerals*, 1992, V. 40, No. 4, pp. 470–479.

16. Dainyak L.G., Rusakov V. S., Sukhorukov I. A., Drits V. A. Octahedral cation distribution in glauconites from Southern Urals by combination of crystal-chemical model and quasi-continuous model-independent quadrupole splitting distributions (QSD) fitted to their Mössbauer spectra. *Eur. J. Mineral.*, 2013, V. 25, pp. 405–414.

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

18. Kodama H. *Infrared spectra of minerals; reference guide to identification and characterization of minerals for the study of soils*. Research Branch Agriculture Canada, Technical Bulletin, 1985, pp. 140–150.

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

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

21. Rieder M. et.al. Nomenclature of the micas. *Clays and Clay Minerals*, 1998, V. 46, 5, pp. 586–595.

22. Slonimskaya M. V., Besson G., Dainyak L. G. et al. Interpretation of the IR spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-stretching frequencies. *Clay Minerals*, 1986, V. 21, pp. 377–388.

23. Van Houten F. B. and Purucker M. E. On the Origin of Glauconitic and Chamositic Granules. *Geo-Marine Letters*, 1985, 5, pp. 47–49.

24. Vandenberghe R. E., De Grave E. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. *Mössbauer Spectroscopy. Tutorial Book* (Ed. by Yutaka Yoshida and Guido Langouche). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, pp. 91–186.