

УДК 549.69; 551.781.41: 551.88

## ПАЛЕОЦЕНОВЫЙ ГЛАУКОНИТ ПРИВОЛЖСКОЙ МОНОКЛИНАЛИ СУБМАРИННОГО ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2023 г. И. И. Никулин<sup>1,\*</sup>, Н. М. Боева<sup>2</sup>, С. В. Соболева<sup>2</sup>, академик РАН Н. С. Бортников<sup>2</sup>

Поступило 09.03.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принято к публикации 29.05.2023 г.

Представлена новая концепция образования глауконита из палеоценовых отложений осадочного чехла юго-западной части Приволжской моноклинали, сформированных в результате гальмиролиза пеплового материала в озерных условиях. Глауконитизация приурочена к палеогеновому термическому максимуму и периферии действующего вулканизма по всему подвижному поясу, в связи с чем имеет широкое распространение в палеогеновых отложениях. Структурные и кристаллохимические особенности глауконита, стадийность кристаллизации его агрегатов, парагенетические ассоциации со смектитом, каолинитом и цеолитом, а также наличие рудных минералов, указывают на то, что его аутигенное происхождение приурочено к образованиям временных, эпизодически погружающихся морских мелководных бассейнов. Разработана прикладная схема дискриминации глауконитов по их кристаллохимическим особенностям применительно к определению специфики условий бассейна седиментации, выражающихся в проградационных циклах глауконитонакопления, которые контролировались индуцированными углублениями в пределах Русской плиты.

*Ключевые слова:* песок, алевролит, кварц, глауконит, смектит, вулканизм, пепел, гальмиролиз, палеоцен, Приволжская моноклинали

DOI: 10.31857/S268673972360114X, EDN: IIFZXM

### ВВЕДЕНИЕ

Глауконит — группа диоктаэдрических слюд с общей формулой  $K_{0.6-0.85}(Fe^{3+}, Mg, Al)_2[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2$  однослойной полиморфной модификации 1M—1Md и сложным составом октаэдров, в который могут входить три главных элемента — Al, Fe и Mg [1]. Это гидрослюда 2:1, в которой 50% позиций октаэдра замещены железом, условно рассматривается как аналог иллита, т.е. диоктаэдрическая слюда с  $(K + Na) < 0.85$  и  $(Mg + Fe) > Al$  и  $Fe^{3+} > Al$  в октаэдрических позициях, которые в основном являются межслоевыми дефектами, соответствующими подгруппе селадонита [2]. Поскольку глауконит — группа высококремнистых минералов, содержащих Si от 3.5 до 3.8 ф.е., то это ведет к дефициту калия по сравнению с настоящей слюдой, и как у Al-гидрослюд, этот дефицит K сопровождается большей гидратацией [3]. Генетически глауконит принято рассматривать как результат

морского аутигенеза, связанного с трансгрессивными отложениями и конденсированными разрезами. Он встречается в виде агрегатов слоистых силикатов зеленых окрасок (глобулей) размером 0.06–1.00 мм и внутри полостей раковин в осадочных породах возрастом от позднего палеопротерозоя до голоцена. В работах разных авторов их образование связывается с широким спектром исходных субстратов от биогенных до коллоидных [4]. Стратиграфические уровни глауконитизации достаточно хорошо изучены и обычно приурочиваются к перерывам в осадконакоплении. Но стадийность образования и тренд глауконитизации в течение геологического времени практически не известны, а споры об индикаторах зрелости глобулей (то ли это закисное железо, то ли оксид калия или глинозем) до настоящего времени были весьма актуальными. Возникновение современных осадков с глауконитом на значительно глубоких шельфовых и склоновых участках часто экстраполируется для интерпретации условий осадконакопления древних, т.е. в большинстве случаев переотложенных осадочных толщ, содержащих глауконит. Однако древние разновидности глауконита встречаются в самых разных палеообстановках [5]. Хотя некоторые исследователи и пытались связать состав глауконита со средой осадконакопления, но ими не учитыва-

<sup>1</sup>ООО “Норникель Технические Сервисы”, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: iinikulin@gmail.com

лись факторы, влияющие на его состав [6, 7]. Недавние исследования выявили исключительно высокое содержание глауконита в отложениях, соответствующих палеогеновым теплым климатическим интервалам на несогласной границе палеоцена и эоцена [8]. При этом в отечественной литературе связь между палеоцен-эоценовым температурным максимумом и высоким содержанием глауконита в отложениях практически не обсуждалась.

В связи с вышеперечисленным остается актуальным вопрос определения генетической принадлежности глауконитизации к той или иной обстановке осадконакопления. В представленной работе приводятся факты приуроченности отложений с глауконитом к зонам вулканической дегазации, активизация которых влияла на общепланетный температурный максимум.

### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЙОНА

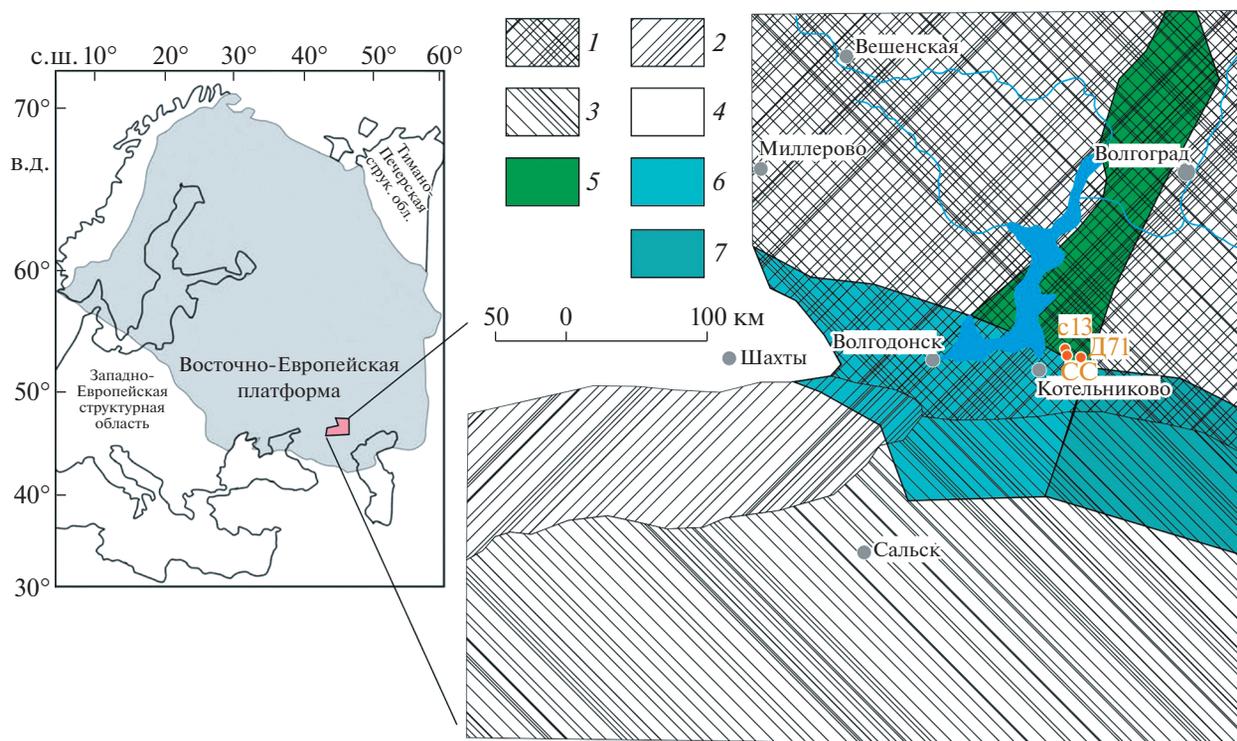
Район исследования расположен в зоне сочленения Воронежской антеклизы, Скифской плиты, Приволжской моноклинали и Большого Донбасса (рис. 1). Палеогеновые отложения залегают на размытой поверхности гремьячинской толщи нижнего маастрихта и перекрываются неогеновыми образованиями. Они представлены морскими, преимущественно терригенными породами всех трех отделов. Стратификация отложений проведена, в основном, в соответствии с унифицированной стратиграфической схемой палеогена Поволжского и Прикаспийского региона с использованием схем соседних регионов юга Европейской России, утвержденных Бюро МСК в январе 2000 г. Палеоценовые отложения установлены в составе датского, зеландского и танетского ярусов, которые в Волгоградском Поволжье сложены сызранской (дат-зеландий), саратовской и камышинской (танет) свитами. Однако в скважине 13 дат-зеландский интервал представлен комплексом пород, резко контрастирующим с кремнисто-терригенными некарбонатными образованиями сызранской свиты Приволжской моноклинали, но полностью отвечающий ейской свите восточно-приазовской части Большого Донбасса. Отложения дат-зеландия (скв. Д71, интервал 307.0–216.6 м) в составе ейской (сызранской) свиты ( $P_{1sz}$ ) сложены песками серыми тонкозернистыми глинистыми, алевроитистыми, переходящими вверх по разрезу в алевролиты темно-серые с зеленоватым оттенком кварцево-глауконитовые, сильно слюдистые, глинистые, известковистые. Алевролиты содержат прослой алевроитов того же состава и зеленовато-серых разномзернистых глауконитово-кварцевых и кварцево-глауконитовых известковистых песчаников на кремнистом и ангидрит-кальцитовом цементе.

В кровле свиты залегает слой песков и песчаников с массовым скоплением обломков раковин моллюсков. Танетские отложения в составе саратовской ( $P_{1st}$ ) и камышинской свит выделены в интервале 279–260 м (скв. 13) и 271–256 м (скв. 23 (СС)) и представлены однородной толщей тонкозернистых песков и алевроитов кварцево-глауконитовых, слюдистых, переходящих в кровле яруса в алевролит глауконитово-кварцевый, слюдистый, темно-серый крепкий на глинисто-кремнистом цементе. По комплексу диноцист отложения в интервале 279–267 м (скв. 13) принадлежат *саратовской свите* ( $P_{1sr}$ ) раннего танета (слои с *Alisocysta margarita*). Вышележащая пачка алевроитов и алевролитов (267–260 м) охарактеризована диноцистами зоны *Apectodinium hyperacanthum* позднего танета (*камышинская свита*  $P_{1km}$ ) [9].

Палеоценовые слои исследуемой площади имеют постоянное и достаточно мощное развитие с вполне глубоководным характером в скв. Д71, которые в скв. СС сменяются мелководными отложениями [10]. Севернее бассейн осадконакопления отвечает уже мелководному, начиная с скв. 13 [11]. Непосредственный берег Донецкого выступа находился несколько юго-западнее (см. рис. 1 б). Достаточно охарактеризованные микрофауной палеоценовые отложения залегают на размытых слоях верхнего мела [9]. Сверху они контактируют с глинистыми породами эоцена. Верхний контакт по многочисленным данным размыт, что подтверждается болотно-лагунным характером эоценовых глин в их нижних слоях и наличием в приконтактных зонах гравелит-галечного материала. Глубина залегания палеоценовых отложений колеблется от 200 до 350 м. Их мощность на этой площади значительно сокращается и не превышает 35–40 м в правобережном районе Цимлянского водохранилища, редко возрастающая до 75–80 м в районе г. Котельниково, главным образом, за счет увеличения мощности верхнего песчаного горизонта.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были проведены исследования глауконитовых отложений палеоцена, представленные литологически однородной толщей тонкозернистых песков кварцево-глауконитовых, слюдистых, переходящих в кровле яруса в алевролит глауконитово-кварцевые, слюдистые, темно-серые крепкие, на глинисто-кремнистом цементе породы. В составе палеоценовой толщи выделяются два горизонта: 1) нижний, соответствующий детритивному кремнисто-известковистым слоям, и 2) верхний, являющийся продолжением верхнего же горизонта глауконитизированных песков и песчаников (рис. 2).



**Рис. 1.** Схема фактических пунктов исследования на литофациальной основе верхнего палеоцена и нижнего-среднего эоцена по [10] с дополнением структурных элементов. 1 – пески сортированные, цеолит-глауконитовые прибрежных течений; 2 – пески, алевролиты и глины мелководных, застойных водоемов; 3 – пески глинистые и глины слабых течений; 4 – отсутствие этих отложений. Основные структуры: 5 – Приволжская моноклинали, 6 – кряж Карпинского, 7 – Донецкий кряж.

Исследованы 4 образца (СС–270.8, 13–277, Д71–268.1, Д71–269.1) по 350 г из керна скважин и скипового ствола, а также 2 крупнообъемных пробы (до 15 кг) из скипового (на схеме – СС) и клетового (на схеме – Кл) стволов строящегося ГОКа.

Валовый химический состав проб определялся с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL 9900 с полупроводниковым высокочастотным генератором мощностью 3.6 кВт (максимальное напряжение/ток 60 кВ – 60 мА или 30 кВ – 120 мА).

Гранулометрический анализ проводился путем разделения проб на 13 фракций и отмучивания фракции мельче 0.005 мм выжимкой в центрифуге по методике первого автора [12]. Выделенные фракции исследовались под бинокляром и микроскопом в иммерсионных жидкостях. Мономинеральная фракция для рентгенофазового анализа выбиралась под бинокляром, но с некоторой долей допущения присутствия других минералов. Также под бинокляром исследовались рудные минералы.

Для рентгенофазового анализа подготавливались препараты мельче 0.01 мм с их сухим измельчением до оптимального размера примерно 50 мкм

в пробе, чтобы получить достаточное количество кристаллитов и обеспечить случайную ориентацию. Помол образцов осуществлялся в агатовой ступке. Далее пробы с этиловым спиртом наносились на кремниевую подложку с “нулевым фоном”.

Регистрация рентгенограмм осуществлялась на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария) (ВГУ, г. Воронеж). ARL X'tra представляет собой полно-размерный порошковый дифрактометр  $\theta$ – $\theta$ -геометрии с радиусом гониометра 260 мм и источником – узкофокусной трубкой мощностью 2200 Вт (Cu-аноды). В приборе использован энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, позволяющий исключить пассивные элементы (бета-фильтры/монокроматоры) из оптической схемы прибора за счет программного отделения  $K\beta$  и флуоресцентного излучения. Инструментальное разрешение прибора составляет  $0.04^\circ 2\theta$ . Для качественного фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF-2. Анализ проводили в ручном режиме и/или с использованием ПО Oxford Crystallographica. Количественный рентгенофазовый анализ по методу Ритвельда проводили с использованием ПО Siroquant Sietronics Pty Ltd.



Полированные образцы условно мономинеральной фракции, зафиксированной в полированной шашке из эпоксидной смолы, снимали с помощью сканирующего микронзондового комплекса JSM-6480LV (“Jeol” (Япония) с комбинированной системой микроанализа Oxford Nordlys Max2/“Inca Wave” 500) и электронно-зондового микроанализатора (Superprobe JXA-8230) (МГУ, г. Москва). Электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с диапазоном ускоряющих напряжений от 200 В до 30 кВ и возможностью получения электронных изображений во вторичных (разрешение до 10 нм) и обратно рассеянных электронах. Комплекс оснащен комбинированной системой микроанализа, сочетающей энергодисперсионный и волновой дифракционный спектрометры (производство “Oxford instruments”, Великобритания) с возможностью локального рентгеноспектрального микроанализа химических элементов от В до U включительно. Локальность измерения до 3–5 мкм, пороги обнаружения до 0.01 массовых процентов. Локальный рентгеноспектральный анализ проводился в центре и на периферии по 2–4 пункта.

Термическое поведение глауконита при нагревании изучено методом дифференциальной гравиметрии и сканирующей калориметрии на синхронном термоанализаторе STA 449F1 Jupiter при скорости нагрева 10°С/мин в атмосфере воздуха. (Германия, фирма “Netzsch”) (ЦКП “ИГЕМ АНАЛИТИКА”, г. Москва).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

*Гранулометрический состав* палеоценовых отложений представлен на диаграмме (рис. 3). Отложения палеоцена в отобранном интервале 270.5–279.0 м представлены песком, зеленовато-серым, мелко-среднезернистым, слюдыстым, глинистым, кварцево-глауконитовым. *Валовый химический состав* песков варьирует в пределах (мас. %): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.75–18.18, CaO 0.98–2.17, SiO<sub>2</sub> 63.73–52.97, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.25–9.19, Na<sub>2</sub>O 0.50–0.37, K<sub>2</sub>O 2.67–2.98, MgO 1.46–1.79, SO<sub>3</sub> 0.18–0.52, Cl–0.029–0.110.

Максимальное содержание глауконита, до 45 мас. %, установлено во фракции 0.01–0.04 мм (рис. 4). Зерна представляют собой типичные глобулы округлой, овальной, каплевидной и полуугловатой формы (рис. 5). Под биноклем наиболее крупные зерна имеют темно-зеленый цвет, мелкие – светло-фисташковый. Рудная минерализация представлена пиритом, измененным ильменитом, рутилом, гематит-гидрогематитом, цирконом. Пирит (до 5%) встречается в виде тонкой вкрапленности в отдельных зернах кварца. Размер вкрапленников не превышает 10 мкм, в основном 3–5 мкм. В составе пирита

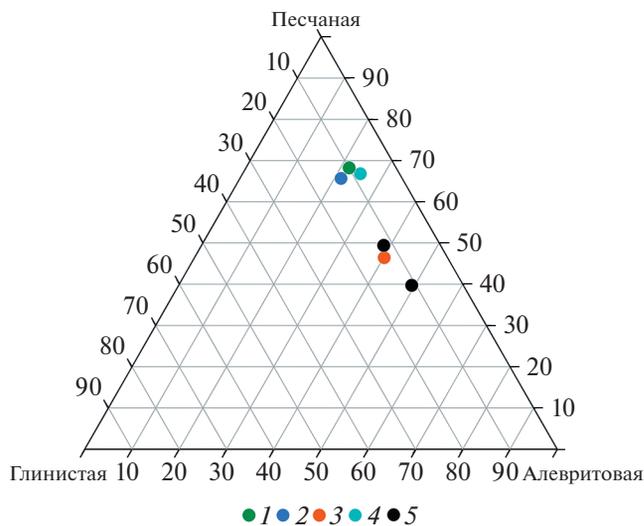


Рис. 3. Гранулометрический состав палеоценовых глауконитовых отложений, 1 – скв. 13, глубина 277.0 м; 2 – скв. Д71, 269.1 м, 3 – Д71, 268.0 м; 4 – СС, 270.8 м, 5 – крупнообъемные пробы.

наблюдается примесь никеля от 0.8 до 1.77 мас. %. Ильменит отмечается в виде единичных зерен округлой формы среди обломков кварца в нерудном матриксе. Размер зерен достигает 200 мкм. Ильменит подвергается процессам лейкоксенизации, что выражается в нестехиометрическом химическом составе с преобладанием титана. Рутил образует редкие зерна в нерудном матриксе. Размер зерен рутила составляет 50–100 мкм. Форма неокатанная, угловатая, иногда удлиненная. Гематит-гидрогематитовый агрегат образует кружевные выделения, сформированные, вероятно, при замещении ранее существовавших сульфидов. Размер выделений составляет 50–100 мкм. Циркон встречается в единичных зернах, размером до 20 мкм. Форма зерен изометричная, округлая. Циркон также образует включения в зернах кварца.

Во всех пробах отмечается углефицированный детрит в виде обломков в породе и представляет остатки органического происхождения.

*Рентгеноспектральный микроанализ.* Данные электронно-зондового микроанализа глауконитовых глобулей указывают на широкий диапазон их химического состава как по латерали исследуемого района, так и по разрезу (табл. 1). Измерения проводились в центре зёрен и в краевых частях, но существенных изменений в составе не обнаружено, кроме варьирования Na<sub>2</sub>O и TiO<sub>2</sub>. Содержание K<sub>2</sub>O колеблется от 8.35 до 9.57 мас. % в темно-зеленом глауконите и обычно менее 8.15 мас. % в светло-оливковых глобулях; Fe<sub>2</sub>O<sub>3(общ.)</sub> от 19.82 до 25.45 мас. %; CaO изменяется незначи-

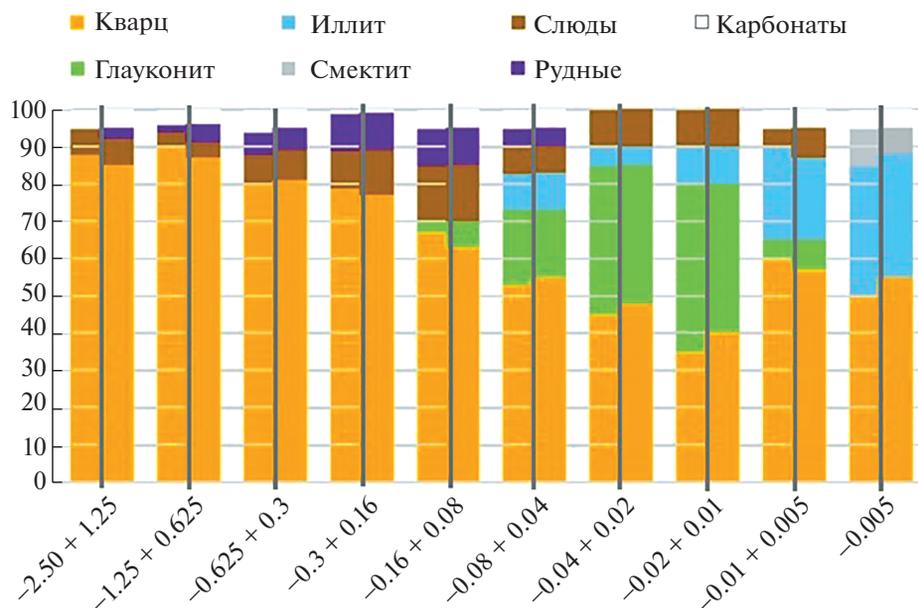


Рис. 4. Распределение глауконита по фракциям (левые колонки – образец скв. 13, глубина 277.0 м; правые колонки – образец скв. Д71, глубина 269.1 м).

тельно (в среднем 0.36 мас. %); MgO колеблется от 3.24% до 4.97 мас. %.

Некоторые зерна глауконита проявляют зональность, связанную с вариацией содержания прежде всего Na<sub>2</sub>O от значений ниже предела обнаружения (н.п.о.) до 0.22 мас. % и TiO<sub>2</sub> от значений ниже минимального предела обнаружения до 0.33 мас. % в центре и на периферии соответственно. Содержание калия в глобулах глауконита увеличивается от центра к периферии и достигает 9 мас. %. В иных зернах присутствуют минеральные включения, отвечающие по составу минералам, близким по составу к апатиту, сульфидам и плагиоклазам, о которых сказано выше. Повышенные значения глинозема (более 9 мас. %) связываются с наличием минералов из группы смектитов, что подтверждается рентгенофазовым анализом при насыщении образцов глицерином, а также положительной корреляцией калия с железом и отрицательной – с кремнием и алюминием.

**Рентгенофазовый анализ.** На рентгенограммах почти мономинеральной фракции глауконит идентифицируется по базальным рефлексам  $d_{001}$  (СС-270.8–10.86, Д71-269.1–10.65, Д71-268.1–10.76; 13–277.0–10.70 Å), а также 4.99–5.08 и 3.32 Å (рис. 6). Наиболее интенсивны небазальные рефлекс  $hkl$ ,  $d_{020} \approx 4.51$ ,  $d_{003} \approx 3.32$ ,  $d_{112} \approx 3.03$  Å. Соотношение  $hkl$  (001) к (020) указывает на хорошую окристаллизованность глауконита [13]. Асимметричная форма  $d_{001}$  соответствует толщине структурного пакета минерала, включающего 2: 1 слой и межслоевой промежуток. Очень слабое отражение с  $d_{060} = 1.50$  Å относится к смешаннослойному минералу в составе глауконитовых глобул, а

соседний  $d_{060} = 1.54$  Å глауконитовый – представлен еще с меньшей интенсивностью.

При насыщении препаратов глицерином наблюдается общая тенденция к уменьшению значений  $d_{hkl}$  первого базального рефлекса до 10.08, 10.0, 10.04 и 10.55 Å соответственно (рис. 6 б). После прокаливания в течение 5 мин при температуре 550°C они смещаются до 10.1, 10.3, 10.1 и 10.14 Å (рис. 6 в). Это деформации структурной неоднородности глауконита, указывающие на смешаннослойное образование в составе его глобул. Это согласуется с общим мнением, что все темно-зеленые зерна глауконита содержат некоторое количество минерала с разбухающими слоями, но не смесь слоистых силикатов в одной глобуле. Цеолиты определяются по проявлению на рентгеновских графиках рефлексов  $d_{020} = 8.89$ –8.92 Å.

**Термический анализ.** На кривой ДТГ (рис. 7) выделяется четыре эндотермических эффекта. Первый связан с первоначальной дегидратацией (от 25°C до ~200°C), которая соответствует выделению абсорбированной влаги и некоторого количества слабосвязанной воды, возможно, с внешних поверхностей образца. Потеря веса при этом составляет 0.79%. Второй и третий эндотермические эффекты в области температур 200–600°C и 600–780°C, с максимумами при 428 и 670°C, соответствуют поэтапному выделению структурно-связанной воды. Потеря веса при этом составляет 1.79 и 0.56%. Четвертый эндотермический эффект в области температур от 780 до ~1050°C, с максимумом при 852°C, соответствует, по-видимому, разложению доломита. Потеря веса составляет 0.36% от перво-

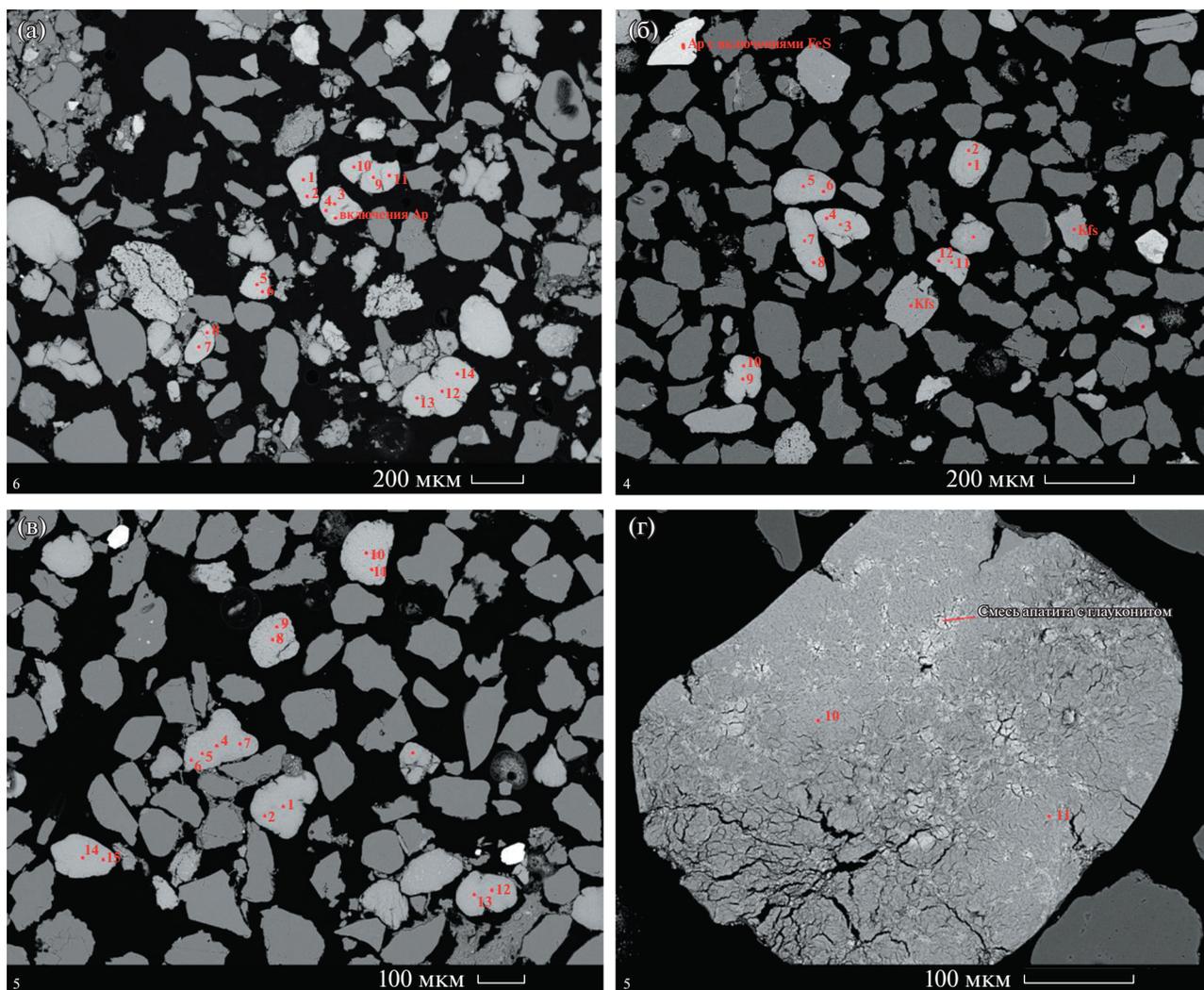
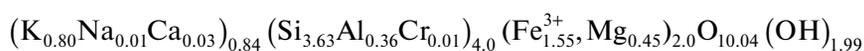


Рис. 5. Растровые электронные снимки шашек глауконита в алевритовой фракции. (а) Д71-269.1; (б, в) 13-277.0; (г) СС-270.8.

начальной массы образца. На кривой ДСК этот эффект не проявляется, так как он перекрывается экзоэффектом, связанным с диссоциацией органического вещества. При температуре 568°C фиксируется эндоэффект, связанный с фазовым переходом в кварце.

*Кристаллохимические формулы.* Кристаллохимическая формула глауконита рассчитана на ос-



Этот метод наиболее обоснован, так как в кристаллической структуре минералов число атомов кислорода на ячейку всегда остается постоянным независимо от характера изоморфных замещений, а структур с дефицитным числом атомов кислорода практически не встречается.

нове общего содержания тетраэдрических катионов  $(\text{Si}, \text{Al}, \text{Cr})_4$  и анионной части, близко соответствующей  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , причем возможные небольшие отклонения не должны понижать количество атомов кислорода ниже 10, так как эти атомы входят в координацию тетраэдрических катионов:

Содержание воды в соответствии с этой формулой составляет 3.98 мас. %, что совпадает с теоретически возможным значением 4.0 мас. % для идеализированной формулы глауконита  $(\text{K}, \text{Na})_{1.0}(\text{Si}_{3.0}\text{Al}_{1.0})_4\text{Fe}_2^3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и с разбросом со-

Таблица 1. Химический состав палеоценового глауконита (мас. %)\*

№№ обр.	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3(общ.)</sub>	
СС- 270.8	н.п.о.	4.77	4.67	56.30	9.28	0.30	н.п.о.	н.п.о.	0.15	24.52	
	н.п.о.	4.62	6.18	55.92	9.57	0.30	н.п.о.	н.п.о.	0.16	23.25	
	0.12	4.39	3.65	53.76	9.46	0.25	н.п.о.	0.09	0.13	28.17	
	0.09	4.25	3.80	53.69	9.56	0.28	н.п.о.	0.07	0.07	28.21	
	н.п.о.	4.07	5.62	56.17	8.36	0.46	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	25.32	
	н.п.о.	3.94	5.38	55.25	8.69	1.10	0.08	н.п.о.	0.10	25.46	
	н.п.о.	4.03	5.77	56.05	8.45	0.42	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	25.29	
	н.п.о.	5.01	4.08	55.82	9.20	0.30	0.09	н.п.о.	0.16	25.34	
	н.п.о.	5.05	4.13	56.11	9.07	0.41	н.п.о.	н.п.о.	0.13	25.11	
	0.17	4.63	4.89	55.93	9.50	0.36	н.п.о.	0.08	0.17	24.26	
	н.п.о.	4.53	5.82	56.37	9.50	0.32	н.п.о.	н.п.о.	0.17	23.28	
	н.п.о.	4.50	5.20	56.10	9.04	0.36	н.п.о.	н.п.о.	0.24	24.56	
	н.п.о.	4.45	5.63	55.42	9.05	1.11	н.п.о.	0.07	0.16	24.09	
	13- 277.0	н.п.о.	3.78	10.10	55.72	8.48	0.33	0.23	н.п.о.	0.22	21.14
		0.07	3.75	9.98	55.78	8.48	0.35	0.22	0.09	0.20	21.08
		н.п.о.	3.60	10.40	54.56	8.95	0.26	0.07	0.09	0.11	21.97
0.06		3.36	9.97	53.85	9.04	0.29	н.п.о.	0.08	0.10	23.24	
0.17		3.45	9.56	56.45	8.06	0.38	0.17	0.08	—	21.66	
0.16		3.54	10.04	56.56	8.12	0.34	0.09	0.09	0.08	20.96	
н.п.о.		4.03	8.92	56.76	8.57	0.27	0.10	н.п.о.	0.08	21.26	
н.п.о.		3.83	8.58	56.25	8.85	0.29	0.18	н.п.о.	н.п.о.	22.00	
0.13		3.34	8.81	54.65	8.54	0.27	0.09	0.07	0.13	23.95	
0.12		3.25	9.65	54.83	8.24	0.37	—	н.п.о.	0.07	23.46	
0.13		4.14	10.18	56.06	8.70	0.44	0.33	н.п.о.	0.18	19.84	
0.11	4.25	9.77	56.27	8.93	0.42	0.25	н.п.о.	0.19	19.82		
Д71-269.1	0.17	4.72	5.57	55.94	9.17	0.20	0.08	н.п.о.	0.17	23.97	
	0.16	4.63	5.47	56.11	9.12	0.20	н.п.о.	0.07	0.16	24.06	
	0.13	5.29	5.15	56.58	9.53	0.22	н.п.о.	н.п.о.	0.26	22.84	
	0.22	5.35	5.70	56.78	9.46	0.18	н.п.о.	0.07	0.19	22.05	
	н.п.о.	4.41	4.57	54.70	8.86	0.40	н.п.о.	н.п.о.	0.12	26.94	
	0.06	4.22	4.61	54.28	8.91	0.34	0.10	0.08	0.10	27.29	
	н.п.о.	4.98	4.87	55.96	9.60	0.25	н.п.о.	н.п.о.	0.23	24.11	
	0.10	4.98	4.79	55.85	9.55	0.27	н.п.о.	н.п.о.	0.22	24.25	
	0.08	4.88	5.65	56.29	9.52	0.25	н.п.о.	0.08	0.23	23.02	
	н.п.о.	4.74	5.93	56.20	9.47	0.32	н.п.о.	н.п.о.	0.23	23.10	
	0.06	4.88	6.20	56.31	9.46	0.29	н.п.о.	н.п.о.	0.21	22.57	
	0.07	5.02	5.11	55.66	9.30	0.30	н.п.о.	н.п.о.	0.18	24.33	
0.10	4.93	5.60	55.82	9.30	0.32	н.п.о.	н.п.о.	0.26	23.69		
н.п.о.	4.90	5.26	55.43	9.52	0.26	н.п.о.	н.п.о.	0.19	24.45		

Таблица 1. Окончание

№.№обр.	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (общ.)
Д71-268.1	н.п.о.	4.33	8.25	57.15	8.25	0.51	0.18	н.п.о.	0.12	21.23
	н.п.о.	4.27	8.18	57.22	8.10	0.49	0.17	н.п.о.	0.10	21.47
	н.п.о.	4.00	9.70	57.20	8.10	0.55	0.14	н.п.о.	0.09	20.22
	0.07	3.75	9.99	57.02	8.04	0.50	0.17	н.п.о.	0.13	20.33
	н.п.о.	3.76	9.96	57.05	8.01	0.51	0.14	н.п.о.	0.11	20.45
	н.п.о.	3.78	9.73	56.66	8.30	0.46	0.16	н.п.о.	0.07	20.83
	0.06	3.84	6.93	55.93	8.64	0.45	0.15	н.п.о.	0.13	23.86
	0.06	3.94	6.83	56.03	8.84	0.42	0.17	н.п.о.	0.11	23.58
	0.06	3.84	4.85	56.05	8.36	0.45	н.п.о.	н.п.о.	—	26.38
	н.п.о.	3.78	4.62	55.93	8.34	0.45	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	26.88
	н.п.о.	4.22	9.09	56.82	8.58	0.47	0.20	0.07	0.07	20.46
	0.06	4.28	8.74	56.97	8.44	0.51	0.20	н.п.о.	0.14	20.68
	н.п.о.	3.95	8.36	56.42	8.05	0.63	0.25	н.п.о.	0.12	22.23
	0.06	3.85	8.07	56.04	8.16	0.56	0.19	н.п.о.	0.07	22.99

\* суммы нормированы к 100% массы.

\*\* серая и белая подсветки строк отражают в контексте состав внутри одного зерна.

держания воды 3.8–4.2 мас. % для ранее изученных многочисленных образцов глауконита [14]. Полученное для изучаемых глауконитов по данным термического анализа содержание воды 5.4 мас. % очевидно является следствием внедрения между глауконитовыми слоями небольшого количества содержащих межслоевую воду фрагментов иллита, что подтверждается также значениями

межплоскостных расстояний  $d_{001}$  10.6–10.7 на рентгенограммах порошка, в то время как для чистого глауконита это значение не превышает 10.1 Å.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В палеогеновых отложениях и, в особенности, в эоцене глауконит широко распространен на

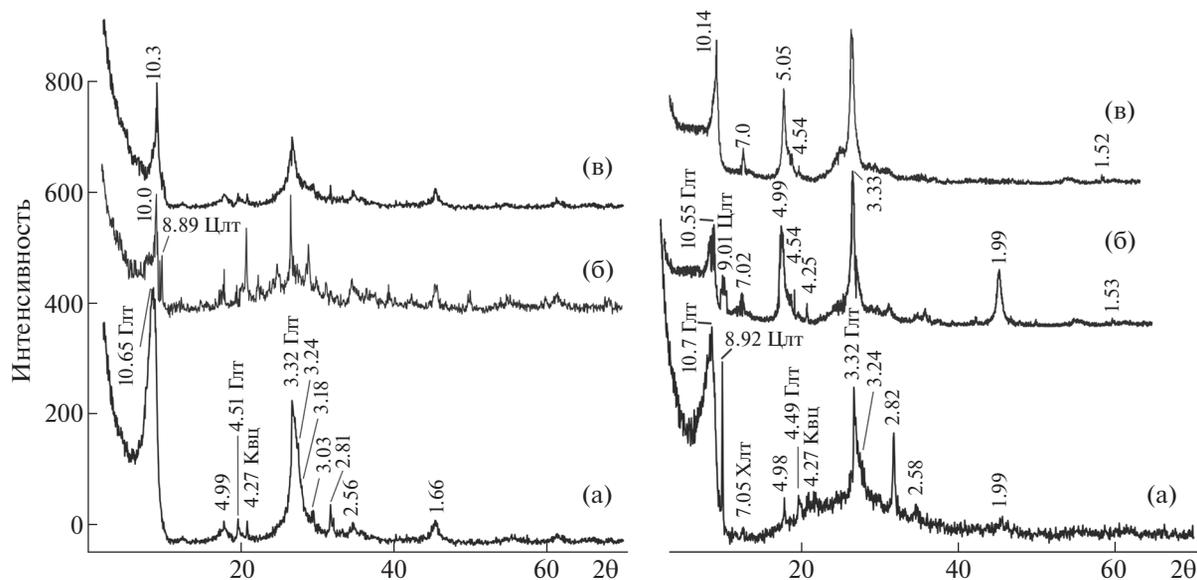


Рис. 6. Рентгенограммы глауконитовой фракции: (а) в воздушно-сухом (естественном), (б) насыщенном глицерином и (в) прокаленном до 550°C состояниях. Глт – глауконит, Хлт – хлорит, Квц – кварц, Цлт – цеолит. 1 – глубоководный, обр. Д71-269.1; 2 – мелководный, обр. 13–277.0.

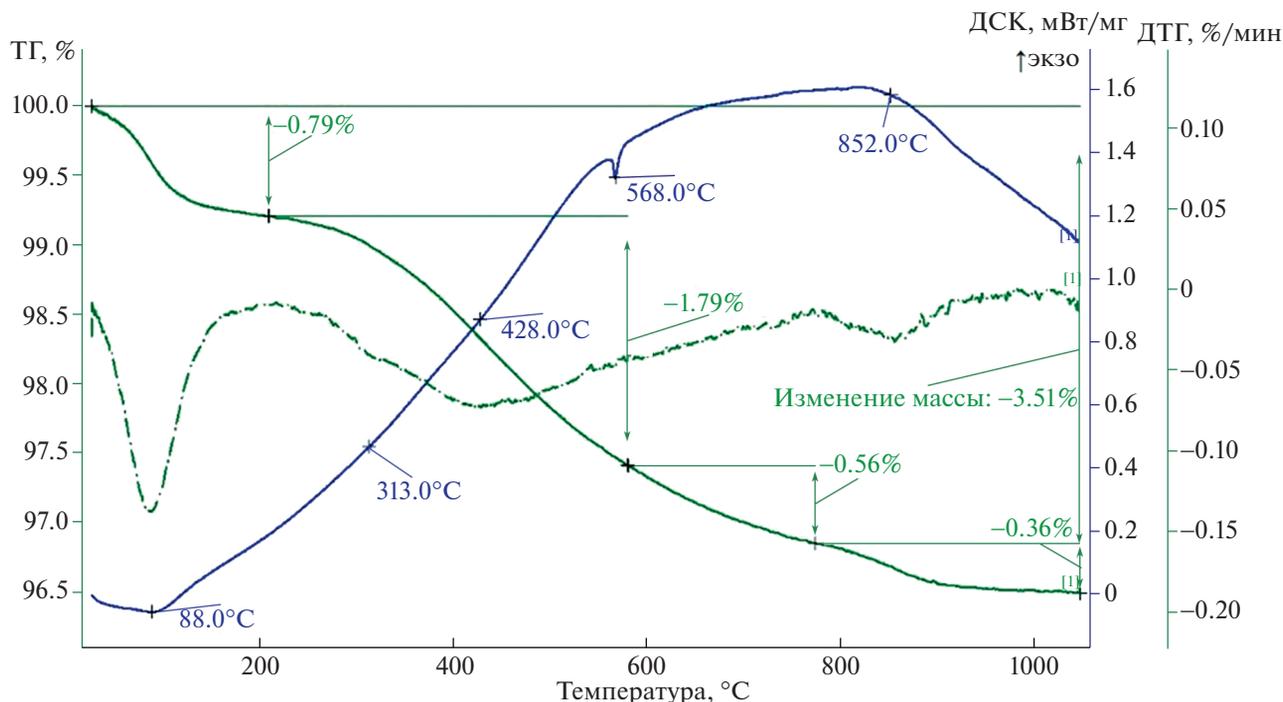


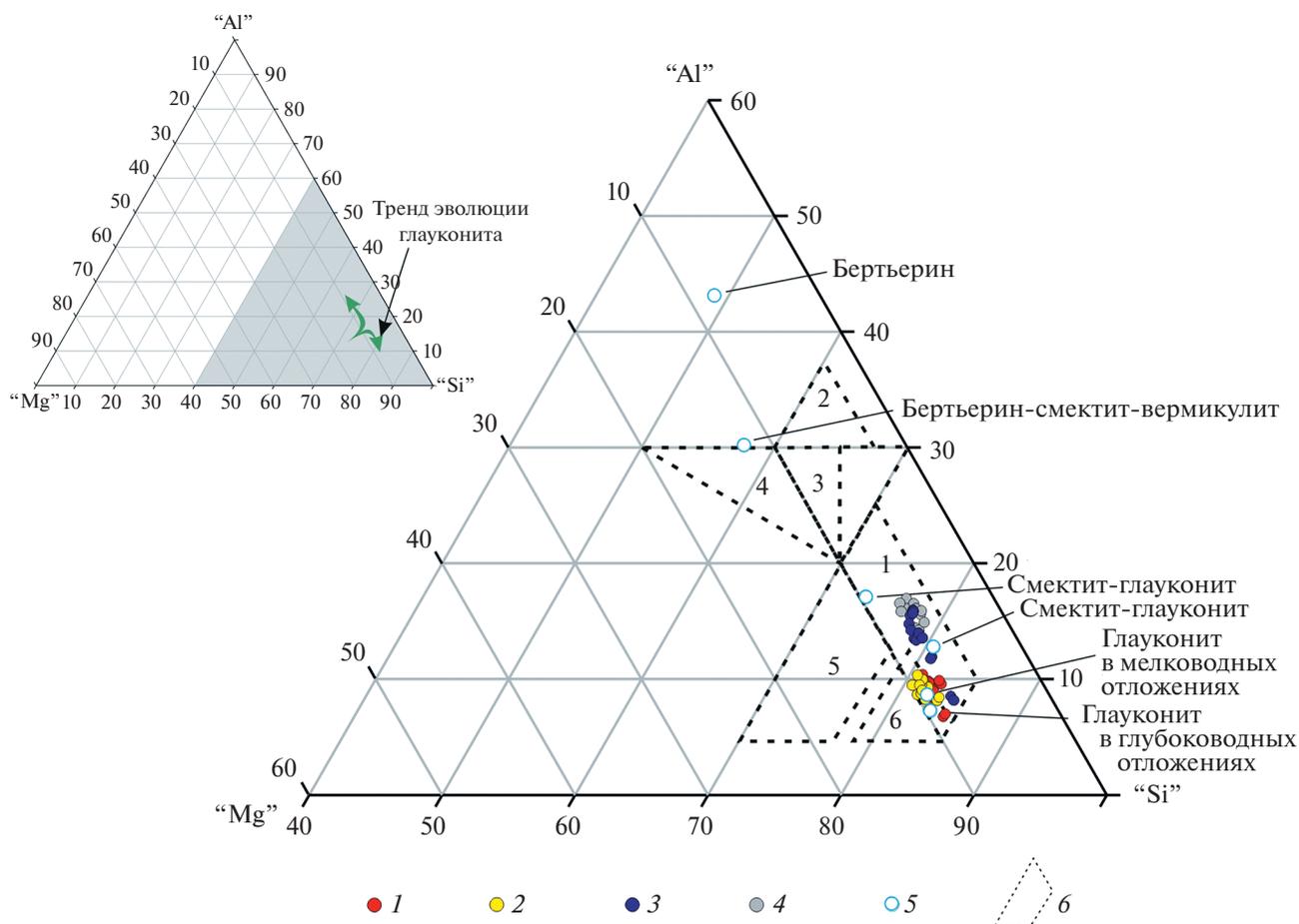
Рис. 7. Термические кривые глауконита, обр. Д71-269.1.

всех континентах, при этом приурочен всегда к шельфовым зонам осадконакопления. На изученной площади глауконитовая минерализация относится к терригенно-(глинисто)-кварцевой формации палеоцена [15]. В нашем же исследовании выяснено, что ни кварц, ни глауконит не несут признаков переотложения, а их слабая окатанность и хорошая сортировка указывают на их образование *in situ* в бассейне седиментации, представляющем собой сообщающиеся мелководные озера [16]. В палеогеновых отложениях чехла Приволжской моноклинали также присутствуют минералы магматического генезиса (пирит, измененный ильменит, рутил, гематит-гидрогематит, единичные зерна циркона, углеродистое вещество, цеолит и т.д.) без признаков переноса и с ничтожно малым количеством глини. Эти мелкозернистые пески и алевриты охарактеризованы крайне бедной ассоциацией фитопланктона, что может свидетельствовать о едином этапе развития палеобассейна [9]. Глобули и угловатые зерна глауконита часто с трещинами синерезиса ассоциируются во фракциях 0.01–0.04 мм в мелкозернистых песках и алевритах. В такой системе осадконакопления КПШ раньше всего исчезают из тонких фракций, тогда как в крупнозернистых песчаниках их корродированные реликты сохраняются вплоть до метабазиса.

Описанные особенности глауконита объясняются следующим образом. Так, наиболее распространенным и надежно установленным донором калия является КПШ, испытывающий интенсив-

ное внутрислойное растворение, и плагиоклаз вулканической серии, теряющий при альбитизации некогерентные катионы калия. Часто в зернах присутствуют минеральные включения, отвечающие по составу минералам, близким по составу к апатиту, сульфидам и плагиоклазам. Обращает на себя внимание высокие содержания в глауконите  $TiO_2$  до 0.33 и  $Cr_2O_3$  до 0.26 мас. %, что ассоциируется с базитовой пирокластикой как с исходным материалом.

По данным базальных рефлексов, структурные неоднородности глауконита связаны с наличием в нем разбухающих слоев, отвечающих по своей характеристике смектиту. Рост глауконита по богатому железом смектиту сопровождался увеличением межслоевого заряда и насыщением калия за счет потери набухающих слоев и восстановления октаэдрического железа [17]. Это так же подтверждается в случаях окисления, способствовавшего образованию  $Fe^{3+}$  в смектите, когда его еще много в зернах глауконита. Окисление железа так же указывает на гальмиролиз, за счет которого происходило выщелачивание калия из КПШ и, возможно, биотита (или флогопита), мусковита и т.п. Следовательно, увеличение калия и сокращение в структуре слоев богатого железом смектита фиксируются в умеренно восстановительных (посткислородных) условиях. Развитие кремнезема в фораминиферовых раковинах указывает на контроль окисления железа смектита растворением кальцита. Это может связать отложение глауконита на шельфе Южного океана с



**Рис. 8.** Дискриминационная диаграмма зерен глауконита и их парагенетических ассоциаций по методике [18, 19] с добавлениями. 1 – СС-270.8; 2 – Д71-269.1; 3 – Д71-268.1; 4 – 13-277.0; 5 – глауконит и бертьерин из энциклопедии (Huggett, 2013, 6 анализов); 6 – поля ковариаций химических составов: 1 – поле зерен глауконита палеогена (Bansal, 2018, 32 анализа; Симакова, 2020, 9 анализов); 2 – железистого иллита (Bandopadhyay, 2007, 73 анализа); 3 – Al-глауконитсколита (Бушарина, 2002, 5 анализов); 4 – одинита (Harding-Nash, 2014, 3 анализа); 5 – нонтронита (Дир, 1966; Додатко, 1969; Дриц и Коссовская, 1990; Никулин, 2008; Chi Ma, 1998, 19 анализов); 6 – селадонита (Дорфман, 1965, 3 анализа). Атомные количества: “Si” =  $\text{SiO}_2$ , “Al” =  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ , “Mg” =  $\text{MgO} + \text{MnO}$ .

наличием обильного распространения первичного биоопала. Обнаружение первых процентов цеолита и следов доломита свидетельствует о высокой температуре исходных минералов, резко поступавших в бассейн седиментации.

По методике кристаллохимической дискриминации слоистых силикатов, предложенной Никулиным [18, 19], изученные зерна глауконита занимают промежуточный ряд между условно железистыми и алюминиевыми гидрослюдами (рис. 8). От иллита он отличается наличием большего количества трехвалентного железа, а от селадонита – значительным замещением кремния алюминием. На диаграмме тренд кристаллической эволюции прослеживается от сильно смектитизированного глауконита как начального этапа его образования до минералов с значительным содержанием калия, отражающих продолжительные условия его формирования, что прослеживается через геологические условия его нахождения в тех

или иных водоемах. Смена геологического характера седиментации обусловлена тектонически индуцированным углублением.

Таким образом, детальное изучение эволюции состава и свойств глауконита в биостратиграфически ограниченных отложениях палеогена проливает свет на источник материала для такого синхронного глауконитообразования в палеогене от Атлантического океана до Индонезии. Средиземноморский (Альпийско-Гималайский) подвижный пояс (с активным вулканизмом на то время) развит от Пиренеев через Восточный Атлас, Северные Апеннины, Альпы, Карпаты, Эллениды, Черноморско-Анатолийскую зону, Кавказ, Туркестано-Иранский и Афгано-Пакистанский сегменты к Гималаям и складчатым структурам Бирмы и Индонезии. На момент начала образования глауконитовых осадков по всему подвижному поясу существовал палеоклиматический температурный максимум, обуслов-

ленный парниковым эффектом от повсеместно действующих вулканов. Палеоцен-эоценовый тепловой максимум (ПЭТМ) выделяется ~56 млн лет назад, когда пик глобального потепления, продолжающийся около 5 тыс. лет, вызван выбросом до 10 000 гигатонн углерода в атмосферу из вулканических источников [20]. Как известно, материал вулканического пепла узкоспециализирован по минеральному и гранулометрическому составу. Удивительным образом он соответствует по этим характеристикам палеоценовым глауконитам Приволжской моноклинали и из всех остальных бассейнов глауконитовой седиментации прилегающих к подвижному поясу территорий. А в разрезах позднего эоцена наблюдается вспышка развития биогенного кремнезема, что привело к высокому видовому разнообразию и усилению захоронения биогенных опалов в Южном океане. Южный океан и в настоящее время играет ключевую роль в глобальном производстве биогенного кремнезема. В этой связи подтопление в палеоцене возможно за счет периодических таяний снежных покровов. А проградационные циклы глауконитизированных слоев фиксируют переход от субкислородных условий к кислородным, соответствуя тектонически индуцированному углублению и последующему заполнению палеобассейна.

В разрезе палеогена Приволжской моноклинали отмечаются как минимум три слоя развития глауконитизации [18], регистрирующих важнейшую роль быстро меняющихся климатических условий в его образовании. Отложение осадков происходило вблизи областей трещинного вулканизма в субаэральных или очень мелководных условиях. Об этом свидетельствуют и вышележащие осадки, представленные аргиллитами с остатками мелководной фауны. В основании аргиллитов залегают глауконитовые пески, которые образовались в результате извержения пеплов (тефры андезибазальтов) и, возможно, их пеплопада в снежных покровах (при отрицательных температурах) в орогенных системах по периферии подвижного пояса. Таким образом, исходным материалом служил пепел, изначально хорошо сортированный мелкопесчаной, но чаще алевритовой размерности. Главной составляющей пепла являются осколки базальтового стекла, свежего и измененного (палагонит, монтмориллонит, селадонит). Кристалло-витрический пепел имеет красно- и желтокоричневую вплоть до зеленых разных оттенков цветовую гамму. В результате гальмиролиза при резкой смене температур происходила раскристаллизация амфиболов и базальтового стекла (как и в случае образования бентонитов на склонах палеовулканов) до образования глауконитов. Тренд преобразования пеплового материала хорошо выражен на диаграмме распределения глауконитов и сопут-

ствующих минералов. А хорошая сортировка кварцевой части без признаков волноприбойных условий, о чем свидетельствуют угловатая форма кварцевых зерен и отсутствие слоистости в отложениях, подтверждает образование глауконита *in situ*. В мелководном бассейне или прибрежной части углубляющегося бассейна раскристаллизация пеплового материала заключалась в значительном развитии смешанослойного минерала из смектита и глауконита. С погружением бассейна седиментации глауконит насыщался калием. Вариации глауконита по диаграмме позволяют определить динамику развития палеоводоёма — количество циклов обмеления или погружений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставленный разрез площади изучения указывает на то, что отложения образованы в результате гальмиролиза пеплового материала в озерных условиях.

Глауконитизация приурочена к ПЭТМ и периферии действующего вулканизма по всему подвижному поясу, в связи с чем имеет планетарное распространение в палеогеновых отложениях.

Структурные и кристаллохимические особенности глауконита, стадийность кристаллизации его агрегатов, парагенетические ассоциации со смектитом, цеолитом и каолинитом, а также присутствие рудных минералов, указывают на то, что его формирование приурочено к образованиям временных, эпизодически обмеляющихся морских фаций и имеют аутигенное происхождение.

Разработанная прикладная схема дискриминации глауконитов от других гидрослюд по их кристаллохимическим особенностям может применяться при определении специфики образования и дальнейших его преобразований в зависимости от условий бассейна седиментации.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИГЕМ РАН № 121041500220-0, аналитические исследования проведены в ЦКП “ИГЕМ АНАЛИТИКА”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A compendium of IMA-approved mineral nomenclature. International Mineralogical Association. Schertl H.-P., Mills S.J., Maresch W.V. (Eds.). E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Melbourne. 2019. 353 p.
2. Rieder M., Cavazzani G., D'Yakonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval P.V., Müller G., Neiva A.M.R., Radaslovich E.W., Robert J.-L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R. Nomenclature of the micas // The Canadian Mineralogist. 1998. V. 36. P. 905–912.
3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. Фосфориты и глауконит: причина парагенезиса // Вестник

- Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2018. № 11 (287). С. 43–47.
4. *Banerjee S., Bansal Ud., Thorat An.Th.* A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition // *Journal of Palaeogeography*, 2016. V. 5. Is. 1. P. 43–71.
  5. *Ивановская Т.А., Сахаров Б.А., Зайцева Т.С.* Глобулярные слоистые силикаты глауконит-иллитового ряда в кембрийских и ордовикских отложениях Восточной Балтики (Северная Эстония, Западная Литва, Западная Латвия) // *Литология и полезные ископаемые*. 2023. № 2. С. 180–200.
  6. *McRae S.G.* Glauconite // *Earth-Science Reviews*. 1972. № 8. P. 397–440.
  7. *Odin G.S., Matter A.* De Glauconiarum Origine // *Sedimentology*. 1981. 28. P. 611–641.
  8. *Choudhury T.R., Banerjee S., Khanolkar S., Saraswati P.K., Meena Sg.S.* Glauconite authigenesis during the onset of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum: A case study from the Khuiala Formation in Jaisalmer Basin, India // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2021. V. 571. 110388.
  9. *Застрожнов А.С., Застрожнов С.И., Александрова Г.Н., Беньямовский В.Н., Застрожнова О.И., Запорожец Н.И.* Стратиграфо-палеонтологическое обеспечение расчленения надсолевой части разреза скважин № 13, 22 Гремячинской площади. Санкт-Петербург: ВСЕГЕИ, 2009. 95 с.
  10. *Шамрай И.А.* Палеоген Восточного Донбасса и Северного крыла Азово-Кубанской впадины. Издательство Ростовского университета, Ростов-на-Дону, 1964. 235 с.
  11. Атлас литолого-фациальных карт Воронежской антеклизы / В.К. Бартенев. Воронеж, 2004. Лист 47.
  12. *Никулин И.И.* Экспресс-приемы выделения тонкодисперсных минералов из цемента осадочных пород // *Вестник Воронежского государственного университета*. Серия: Геология. 2010. № 1. С. 286–292.
  13. *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. P. 1364–1374.
  14. *Horner R.J., Wiest L.A., Buynevich I.V., Terry D.O., Grandstaff D.E.* Chemical Composition of Thalassinoides Boxwork Across the Marine K–PG Boundary of Central New Jersey, U.S.A. // *Journal of Sedimentary Research*. 2016. V. 86. № 12. P. 1444–1455.
  15. *Николаева И.В.* Минералы группы глауконита в осадочных формациях // *Труды института геологии и геофизики*. Выпуск 328. Наука, Новосибирск, 1977. 322 с.
  16. *Жабин А.В., Дмитриев Д.А.* Аутигенное минералообразование в палеогеновых и верхнемеловых отложениях Воронежской антеклизы // *Вестник Воронежского государственного университета*. Серия: Геология, 2002. № 1. С. 84–94.
  17. *Kaufhold S., Dohrmann R.* Stability of bentonites in salt solutions: II. Potassium chloride solution – Initial step of illitization? // *Applied Clay Science*. 2020. 49. P. 98–107.
  18. *Никулин И.И.* Глаукониты из нижнеэоценовых отложений юго-запада Приволжской моноклинали и потенциал их использования (Волгоградская область) // *Вестник Воронежского государственного университета*. Серия: Геология. 2022. № 3. С. 29–40.
  19. *Никулин И.И.* Кристаллохимические зависимости слоистых силикатов // *Материалы I Российского рабочего совещания “Глины, глинистые минералы и слоистые материалы”*, посвященного 90-летию со дня рождения Б.Б. Звягина. 2-е издание. Москва, ИГЕМ РАН, 2011. С. 36–37.
  20. *Gutjahr M., Ridgwell A., Sexton P.F., Anagnostou E., Pearson P.N., Pällike H., Norris R.D., Thomas E., Foster G.L.* Very large release of mostly volcanic carbon during the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum // *Nature*. 2017. 548. P. 573–577.

## PALEOCENE GLAUCONITE OF THE NEAR-VOLGA MONOCLINE OF SUBMARINE VOLCANIC-SEDIMENTARY GENESIS

Iv. Iv. Nikulin<sup>a, #</sup>, N. M. Boeva<sup>b</sup>, S. V. Soboleva<sup>b</sup>, and Academician of the RAS N. S. Bortnikov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Norilsk Nickel Technical Services LLC, Saint Petersburg, Russian Federation

<sup>b</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: iinikulin@gmail.com

A new concept of the formation of glauconite from the Paleocene deposits of the sedimentary cover of the southwestern part of the Near-Volga monocline is presented – it was formed as a result of halmyrolysis of ash material in lake conditions. Glauconitization is confined to the Paleogene thermal maximum and the periphery of active volcanism along the entire mobile belt. In this connection, it is widely distributed in the Paleogene deposits. Structural and crystal-chemical features of glauconite, stages of crystallization of its aggregates, paragenetic associations with smectite, kaolinite, and zeolite, as well as the presence of ore minerals, indicate its authigenic origin. The authigenic origin is confined to the formations of temporary, episodically submerging shallow marine basins. An applied scheme of discrimination of glauconites by their crystallochemical features has been developed. The discrimination diagram can be used to determine the specific conditions of the sedimentation basin, which are expressed in the progradation cycles of glauconite accumulation. The cycles were controlled by induced depressions within the Russian plate.

**Keywords:** sand, siltstone, quartz, glauconite, volcanism, ash, galmyrolysis, Paleocene, Near-Volga Monocline