

УДК 249.6:548.3

**ГЛАУКОНІТ, СКОЛІТ, СЕЛАДОНІТ:
КРИСТАЛОХІМІЯ, НОМЕНКЛАТУРА, СИСТЕМАТИКА, УМОВИ УТВОРЕННЯ**

П. Білоніжка

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Проаналізовано й узагальнено результати геолого-мінералогічних досліджень, детально вивчено кристалохімічні особливості високозалізистих діоктаедричних слоудистих мінералів. З'ясовано, що за хімічним складом і структурними особливостями глауконіт і селадоніт близькі між собою. Вони відрізняються головним чином тим, що тетраедри селадоніту повністю заселені силіцієм або ж вміст у них тривалентних катіонів менше 0,2 формульної одиниці, тоді як у глауконіті він вищий.

У структурах досліджуваних силікатів завжди наявні змішаношаруваті утворення слоуда–сметтит, вміст яких коливається в межах 5–30 %, а іноді значно вищий. Існує поступовий перехід сметтитів (нонтроніту) через проміжні змішаношаруваті фази у селадоніт і глауконіт, які можна трактувати як мінеральні види. Сколіт, очевидно, треба зачислити до алюмінієстих гідрослюд (літів). Оскільки вміст калію в глауконіті й селадоніті значно менший однієї формульної одиниці, то їх необхідно зачислити до гідрослюд, а не до слоуд. Досліджувані силікати утворюються з гідротермальних розчинів. Утворення глауконіту може відбуватися й у процесі гальміролізу пірокластичного матеріалу (вулканічного попелу), що надходить у морські седиментаційні басейни повітряним шляхом.

Ключові слова: глауконіт, сколіт, селадоніт, кристалохімічні формули, змішаношаруваті фази, гідрослюди, гідротермальні розчини, умови мінералоутворення.

Глауконіт – поширений мінерал осадових порід [5, 7, 10, 12, 15, 17–19]. Завдяки специфічним фізико-хімічним властивостям і своєрідній будові він давно привертає особливу увагу дослідників. Добре відомі адсорбційні властивості глауконіту, з якими пов'язане зменшення твердості та поліпшення питних властивостей води. Його застосовують і для очищення вод промислових підприємств, дезактивації вод з підвищеною радіоактивністю та в багатьох інших галузях промисловості.

Поширення глауконіту в осадових породах від найдавніших часів до молодих утворень створює сприятливі умови для визначення їхнього віку К-Аг методом та вирішення дискусійних питань стратиграфії й генезису мінералів. З глауконітом часто пов'язані поклади залізних і манганових руд, фосфоритів. Сумісне знаходження глауконіту з фосфоритом дає змогу використовувати їх як комплексне мінеральне добриво.

Незважаючи на тривалий час вивчення глауконіту, ще й досі серед мінералогів є різні погляди на його структурно-кристалохімічні особливості та умови утворення.

Недостатньо з'ясовано й деякі питання номенклатури та класифікації глауконіту і генетично пов'язаних з ним сколіту й селадоніту, яким була присвячена доповідь

Є. Лазаренка на Всесоюзній нараді з мінералогії осадових утворень, що відбулась у Львові 1955 р. [5].

З того часу минуло понад півстоліття, і в літературі з'явилося багато нових даних стосовно будови, хімічного складу й умов утворення досліджуваних мінералів. Тому виникла потреба проаналізувати й узагальнити наявний фактичний матеріал на сучасному етапі розвитку науки.

Для вирішення зазначених питань ми, передусім, проаналізували хімічний склад глауконіту, сколіту й селадоніту, наведений у працях Є. Лазаренка й інших дослідників [4–7, 11, 12, 15, 17].

Результати хімічних аналізів наведено в табл. 1–5.

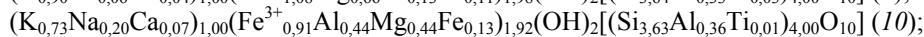
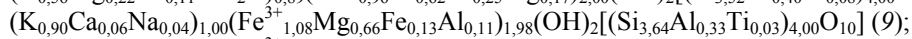
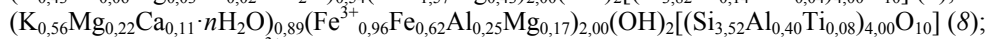
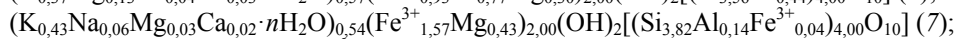
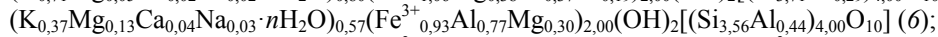
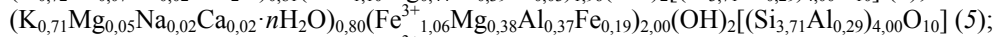
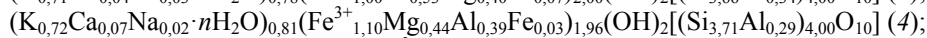
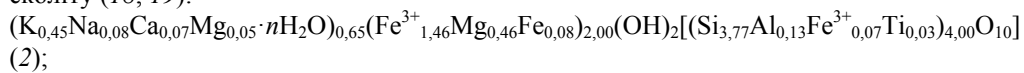
Таблиця 1

Хімічний склад глауконіту, мас. % [5]

Компоненти	Номер аналізу						
	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	51,90	44,97	49,47	49,89	50,10	52,10	45,33
TiO ₂	0,38	–	Сліди	0,05	–	–	1,12
Al ₂ O ₃	1,52	9,11	7,73	7,52	14,50	1,60	7,07
Fe ₂ O ₃	27,98	16,40	19,42	18,93	17,40	29,20	16,36
FeO	1,26	0,98	0,49	3,00	–	–	9,58
MnO	–	Сліди	–	–	–	–	–
MgO	4,67	3,32	3,96	3,75	4,10	4,20	3,39
CaO	0,89	5,61	1,92	0,25	0,50	0,30	1,38
K ₂ O	4,90	6,83	7,52	7,52	4,10	4,60	5,69
Na ₂ O	0,53	0,29	0,12	0,11	0,20	0,40	–
P ₂ O ₅	0,11	4,47	0,90	–	–	–	–
H ₂ O ⁺	6,15	7,55	8,44	6,11	5,60	5,60	10,35
H ₂ O ⁻				2,34	3,90	2,10	
Сума	100,29	99,53	99,97	99,47	100,40	100,10	100,27

Примітки. Глауконіт із: 2 – сучасних морських осадів, 3 – глауконітових пісковиків (с. Глинська Львівської обл.), 4 – глауконітових пісків (с. Мокротин Львівської обл.), 5 – олігоценових пісковиків менлітової товщі (район м. Борислав), 6, 7 – пісковиків (с. Золотарівка Кіровоградської обл.), 8 – палеогенових пісків (Ново-Лялинський район, Урал). У пробах 2–4 P₂O₅ зв'язаний з CaO в Ca₃[PO₄]₂ за схемою 3CaO + P₂O₅ = Ca₃[PO₄]₂. Унаслідок цього вміст CaO в мінералі становить, відповідно, 0,76, 0,75 і 0,31 мас. %.

На підставі результатів хімічних аналізів глауконіту і сколіту ми розрахували їхні кристалохімічні формули методом зарядів. Нижче наведено формули глауконіту (2–17) і сколіту (18, 19):



Таблиця 2

Хімічний склад глауконіту, мас. % [17]

Компоненти	Номер аналізу					
	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	48,75	49,70	47,42	50,46	47,20	49,29
TiO ₂	0,37	0,10	0,10	0,16	0,63	0,12
Al ₂ O ₃	4,97	9,30	7,19	5,93	8,06	3,17
Fe ₂ O ₃	19,25	16,50	22,64	20,44	19,05	21,72
FeO	2,03	2,20	3,39	2,29	2,30	3,19
MnO	0,07	0,02	Сліди	0,03	–	Сліди
MgO	5,90	4,00	2,28	4,31	4,68	3,85
CaO	1,73	1,32	0,27	0,42	1,82	0,74
K ₂ O	9,49	7,85	7,46	7,16	6,14	6,02
Na ₂ O	0,28	2,19	0,05	0,75	0,10	0,12
P ₂ O ₅	–	0,43	0,22	0,17	0,46	0,32
H ₂ O ⁺	–	5,32	6,07	–	–	7,21
H ₂ O ⁻	0,90	–	3,01	1,57	2,46	4,60
В.п.п.	6,20	0,40	–	5,99	7,34	–
Сума	99,94	99,33	100,10	99,68	100,24	100,35

П р и м і т к и. Глауконіт із: 9 – сучасних шельфових осадів (гл. 125–420 м, Південно-Західна Африка), 10 – нижніх зелених пісків альбського ярусу (район Кембриджа, Великобританія), 11 – пісковиків (Нова Зеландія), 12 – олігоценових відкладів південного схилу Українського щита, 13 – пухких пісковиків Консько-Ялинської западини (Україна), 14 – третинних пісковиків (Нова Зеландія). Домішка P₂O₅ зв'язана з CaO в Ca₃[PO₄]₂.

Таблиця 3

Хімічний склад глауконіту і сколіту, мас. %

Компоненти	Глауконіт			Сколіт	
	15	16	17	18	19
SiO ₂	49,76	51,39	49,89	49,09	49,71
TiO ₂	0,78	0,36	0,05	0,21	0,36
Al ₂ O ₃	7,93	11,74	7,52	18,17	20,42
Fe ₂ O ₃	19,41	13,77	18,93	6,42	7,35
FeO	1,23	2,21	3,00	2,56	2,26
MnO	–	–	–	Сліди	Сліди
MgO	4,10	4,38	3,75	3,10	3,18
CaO	0,72	1,31	0,25	1,03	1,79
K ₂ O	6,99	6,98	7,52	5,62	4,63
Na ₂ O	0,41	0,21	0,11	0,23	0,63
H ₂ O ⁺	2,30	1,88	2,34	13,47	6,13
H ₂ O ⁻	6,34	6,09	6,11	–	3,43
Сума	99,97	100,32	99,47	99,90	99,89

П р и м і т к а: 15 – темно-зелений глауконіт із пісковиків нижньоменілітової підсвіти (с. Пнів, р. Бистриця Надвірнянська) [12]; 16 – трав'яно-зелений з жовтуватим відтінком глауконіт з пісковиків менілітової світи (Борислав) [12]; 17 – глауконіт із пісковиків менілітової світи (за А. Шубертовським) [12]; 18 – сколіт з ямненських пісковиків (район с. Сколе) [12]; 19 – сколіт з ямненських пісковиків (с. Осмолода, правий берег р. Лімниця) [15].

Таблиця 4

Хімічний склад селадоніту, мас. % [5]

Компоненти	Номер аналізу							
	1	3	4	7	8	9	10	12
SiO ₂	52,58	55,61	53,23	54,73	52,69	55,30	50,70	56,41
TiO ₂	0,15	–	–	–	–	–	–	–
Al ₂ O ₃	6,77	0,79	2,13	7,56	5,79	10,90	4,72	2,14
Fe ₂ O ₃	20,07	17,19	20,46	9,75	9,75	6,95	15,34	14,07
FeO	3,33	4,02	4,14	5,30	5,37	3,54	2,00	5,10
MnO	Сліди	0,09	–	–	0,31	–	Сліди	0,83
MgO	6,22	7,26	5,67	5,76	8,54	6,56	9,32	5,91
CaO	0,91	0,21	–	–	1,16	0,47	1,32	0,60
K ₂ O	3,33	10,03	7,93	7,40	6,21	9,38	4,44	8,83
Na ₂ O	0,05	0,19	–	–	0,39	–	0,29	–
H ₂ O ⁺	6,75	4,88	4,88	5,64	10,48	6,51	12,52	6,80
Сума	100,16	100,27	98,44	96,14	100,69	99,61	100,65	100,69

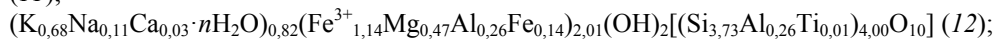
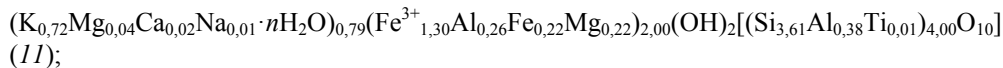
П р и м і т к и. Селадоніт із: 1 – базальту (с. Берестовець, Волинь), 3 – базальту (Невада, США), 4 – району Монте Бальдокс (Італія), 7 – району Вейл (Арізона, США), 8 – району Тейпорт Файф, 9 – Везувію (Італія), 10 – району Тозеллі (Еритрея), 12 – району Грантс Козвей (Ірландія).

Таблиця 5

Хімічний склад селадоніту, мас. % [17]

Компоненти	Номер аналізу						
	20	21	22	23	24	25	26
SiO ₂	52,26	54,42	54,30	53,80	56,20	46,40	55,30
TiO ₂	–	–	0,03	0,05	0,10	–	0,20
Al ₂ O ₃	1,62	1,07	1,30	1,41	2,05	0,98	2,86
Fe ₂ O ₃	21,84	16,47	21,04	17,67	19,18	24,30	17,75
FeO	4,45	5,22	5,86	10,18	3,19	9,80	4,01
MnO	–	–	–	0,07	Сліди	–	1,13
MgO	5,25	6,76	3,80	2,35	5,42	3,72	5,34
CaO	Сліди	0,68	0,44	0,17	0,27	0,17	–
K ₂ O	10,04	9,52	8,99	8,84	8,26	7,70	7,27
Na ₂ O	–	–	0,01	0,10	0,64	0,06	0,32
H ₂ O ⁺	4,15	5,31	4,30	5,81	4,96	3,84	5,84
H ₂ O ⁻	0,10	0,46	–	–	0,25	2,60	–
Сума	99,71	99,91	100,07	100,45	100,55	99,57	100,02

П р и м і т к а. Селадоніт із: 20 – залізистих кварцитів КМА, 21 – графітових гнейсів (с. Завалля, Побужжя), 22 – тріщини у сланцево-роговиковій породі (південна частина Криворізького басейну), 23 – прожилка в хлорит-біотитовому сланці (Шимановський кар'єр у південній частині Криворізького басейну), 24 – егіринізованого гематит-магнетитового роговика (центральна частина Криворізького басейну) ("світальскіт"), 25 – псевдоморфоз по кумінгтоніту (Інгулецьке родовище, Криворіжжя) (азбестоподібний), 26 – пегматитової жили (ущелина Ферсмана, Хібінський масив, Росія).



$(\text{K}_{0,59}\text{Ca}_{0,09}\text{Mg}_{0,08}\text{Na}_{0,01} \cdot n\text{H}_2\text{O})_{0,77}(\text{Fe}^{3+}_{1,08}\text{Mg}_{0,45}\text{Al}_{0,33}\text{Fe}_{0,14})_{2,00}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,57}\text{Al}_{0,39}\text{Ti}_{0,04})_{4,00}\text{O}_{10}]$ (13);

$(\text{K}_{0,59}\text{Ca}_{0,06}\text{Mg}_{0,03}\text{Na}_{0,02} \cdot n\text{H}_2\text{O})_{0,70}(\text{Fe}^{3+}_{1,26}\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,21}\text{Al}_{0,12})_{2,00}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,82}\text{Al}_{0,17}\text{Ti}_{0,01})_{4,00}\text{O}_{10}]$ (14);

$(\text{K}_{0,66}\text{Na}_{0,06}\text{Ca}_{0,06} \cdot n\text{H}_2\text{O})_{0,78}(\text{Fe}^{3+}_{1,08}\text{Mg}_{0,45}\text{Al}_{0,39}\text{Fe}_{0,08})_{2,00}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,66}\text{Al}_{0,30}\text{Ti}_{0,04})_{4,00}\text{O}_{10}]$ (15);

$(\text{K}_{0,64}\text{Ca}_{0,10}\text{Na}_{0,03} \cdot n\text{H}_2\text{O})_{0,77}(\text{Fe}^{3+}_{0,74}\text{Al}_{0,68}\text{Mg}_{0,46}\text{Fe}_{0,13})_{2,01}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,31}\text{Ti}_{0,02})_{4,00}\text{O}_{10}]$ (16);

$(\text{K}_{0,71}\text{Mg}_{0,04}\text{Na}_{0,02}\text{Ca}_{0,02} \cdot n\text{H}_2\text{O})_{0,79}(\text{Fe}^{3+}_{1,06}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{0,37}\text{Fe}_{0,19})_{2,00}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,71}\text{Al}_{0,29})_{4,00}\text{O}_{10}]$ (17);

$(\text{K}_{0,53}\text{Ca}_{0,08}\text{Mg}_{0,06}\text{Na}_{0,03} \cdot n\text{H}_2\text{O})_{0,70}(\text{Al}_{1,20}\text{Fe}^{3+}_{0,36}\text{Mg}_{0,28}\text{Fe}^{2+}_{0,16})_{2,00}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,61}\text{Al}_{0,38}\text{Ti}_{0,01})_{4,00}\text{O}_{10}]$ (18);

$(\text{K}_{0,42}\text{Ca}_{0,13}\text{Na}_{0,09}\text{Mg}_{0,05} \cdot n\text{H}_2\text{O})_{0,69}(\text{Al}_{1,20}\text{Fe}^{3+}_{0,39}\text{Mg}_{0,28}\text{Fe}^{2+}_{0,13})_{2,00}(\text{OH})_2[(\text{Si}_{3,49}\text{Al}_{0,49}\text{Ti}_{0,02})_{4,00}\text{O}_{10}]$ (19).

Як бачимо з формул, у структурі глауконіту є ізоморфні заміщення в октаедричних і тетраедричних позиціях. Очевидно, найважливіше значення мають ізоморфні заміщення в октаедрах між Fe^{3+} – Al^{3+} і Mg^{2+} – Fe^{2+} . Серед тривалентних катіонів переважає залізо, а серед двовалентних – магній. У тетраедрах силіцій незначно заміщений алюмінієм, а іноді й титаном і тривалентним залізом. Міжшарові позиції глауконіту зайняті головню йонами калію та молекулами води. У незначній кількості наявні йони Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Згідно з рішенням Міжнародної комісії з номенклатури мінералів, до глауконіту належать залістисті діоктаедричні слюдисті мінерали, якщо в їхніх тетраедричних позиціях $[\text{Si}_{4-x}\text{R}^{3+}_x]$ значення $x > 0,2$, а до селадоніту – якщо $0 \leq x \leq 0,2$ формульної одиниці [4, 17].

За цим критерієм із 17 проаналізованих проб глауконіту дві (7 і 14) треба зачислити до селадоніту. Складається враження, що існує поступовий перехід глауконіту в селадоніт залежно від хімічного складу мінералоутворювального середовища.

Рентгенометричним і мікрозондовим аналізами в структурі глауконіту виявлено мікроблоки (домени) смектитових шарів, тобто змішаношаруваті утворення. Вміст смектитових шарів у глауконіті переважно коливається від 5 до 20 %, а іноді він значно вищий. Від дифрактограм літ-смектитів вони відрізняються малою інтенсивністю піків 002/003 і 001/002. Співвідношення розбухлих смектитових і нерозбухлих слюдистих міжшарових проміжків, спосіб їхнього чергування та катіонний склад змінюються від однієї глобули глауконіту до іншої й навіть у межах однієї глобули [17].

Під електронним мікроскопом розрізняють окремі кристаліти глауконіту у вигляді лейстоподібних частинок і розеткоподібних агрегатів. Мікрозондові аналізи часто засвідчують різку неоднорідність складу навіть у мікроскопічно однорідних взірцях. Різниця вмісту окремих компонентів подекуди становить для K_2O – 3, Fe_2O_3 – 4, Al_2O_3 – 3, SiO_2 – 5 % [17]. На кривих ДТА наявність смектитових шарів у глауконіті фіксована низькотемпературним ендотермічним ефектом за температури 100–200 °C [12].

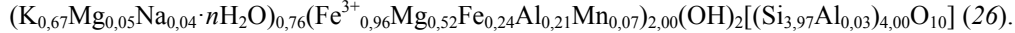
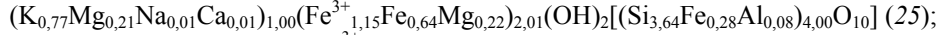
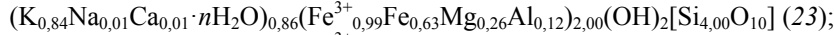
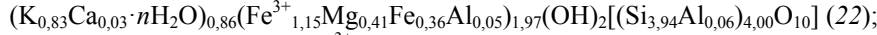
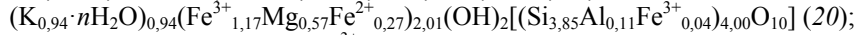
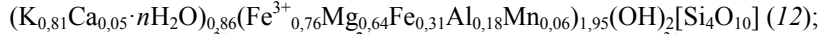
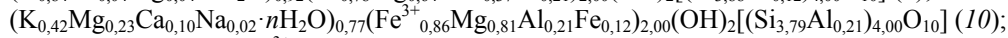
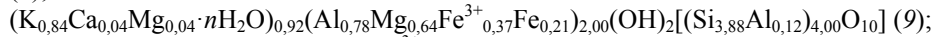
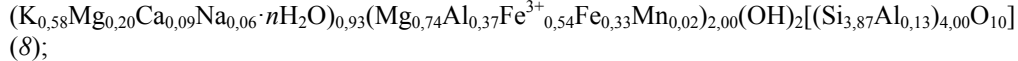
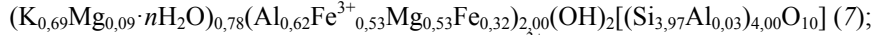
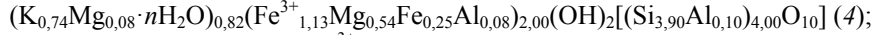
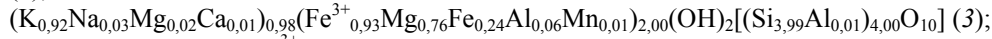
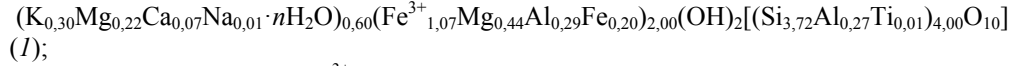
Під назвою сколіт К. Смуліковський уперше описав мінерал, виявлений ним 1936 р. у районі м. Сколе серед ямненських пісковиків флішової товщі Українських Карпат. Сколіт утворює пластинчасті агрегати у прожилках пісковика. Від глауконіту сколіт відрізняється, передусім, високим вмістом алюмінію і незначним – тривалентного заліза в октаедрах. Якщо в глауконіті вміст Fe^{3+} становить у середньому 1,11, Al – 0,33 ф. о., то в сколіті все навпаки: Fe^{3+} дорівнює лише 0,38, а Al – 1,20 ф. о.

Сколіт, як і глауконіт, – це змішаношарувате утворення. У його будові беруть участь шари двох структурних типів: слюдистий з пакетами $d_{001} = 10 \text{ \AA}$ (А) і смектитові з пакетами $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$ (В) та $d_{001} = 15,5 \text{ \AA}$ (С). У випадку шарів типу В міжшаровий проміжок заселений молекулами води завтовшки в один шар, а у випадку шарів типу С –

у два шари. У сколіті змішан шаруваті утворення неупорядковані та частково впорядковані [25].

Наявність змішан шаруватих утворень у структурі сколіту підтверджена наявністю на кривих ДТА чіткого і добре вираженого низькотемпературного ендотермічного ефекту за 120–150 °С, зумовленого виділенням води з міжпакетного простору. Загалом криві ДТА сколіту подібні до кривих ДТА глауконіту й гідроліту [12].

Нижче наводимо кристалохімічні формули селадоніту.



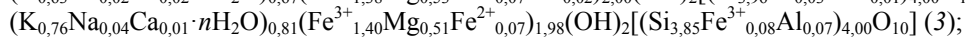
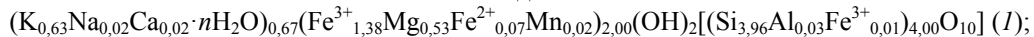
Із проаналізованих 15 проб селадоніту [5, 17] три (1, 10, 25) потрібно зачислити до глауконіту, враховуючи вміст тривалентних катіонів у тетраедрах, який більше 0,2 ф. о. Зазначимо, що розрахована нами кристалохімічна формула взірця 1 методом зарядів майже ідентична формулі, розрахованій Є. Лазаренком за допомогою кисневого методу [6]. Різниця полягає лише в тому, що частину Mg ми зачислили до міжшарових позицій.

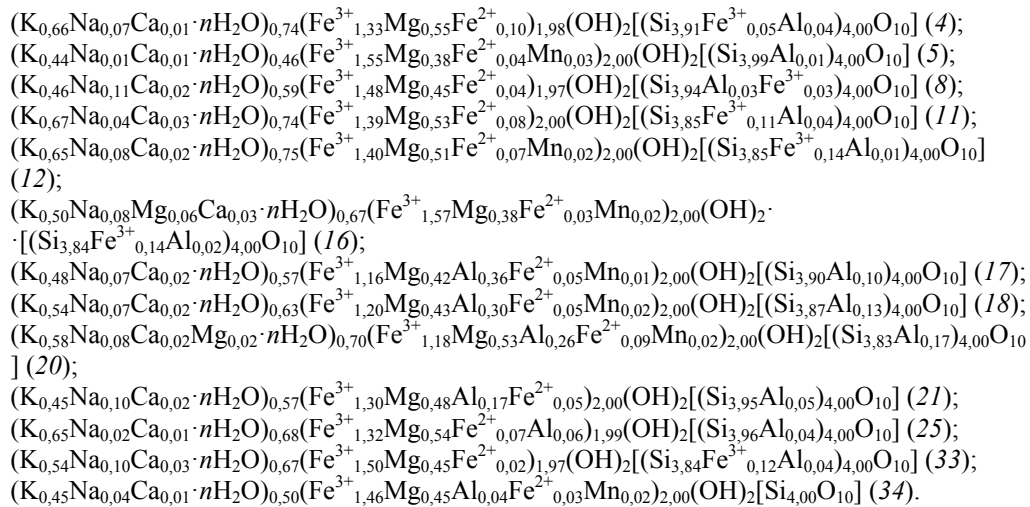
До глауконіту належать також три взірці з Криворізького басейну (3, 5, 6), описані як світальскіт і селадоніт [11], оскільки вміст тривалентних катіонів у їхніх тетраедрах перевищує 0,2 ф. о.

Отже, серед утворень глауконіту трапляється селадоніт, а серед селадоніту – глауконіт, що свідчить про взаємні переходи від глауконіту до селадоніту і навпаки – від селадоніту до глауконіту.

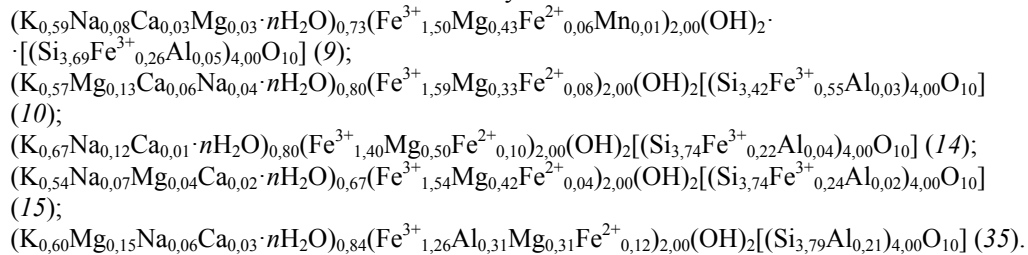
Важливі дані щодо хімічного складу, структурних і кристалохімічних особливостей глауконіту й селадоніту та смектитів, що асоціюють з ними, одержано М. Ліпкіною зі співавт. [4] унаслідок вивчення високозалістистих діоктаедричних шаруватих силікатів з гідротермальних порід підводних вулканічних гір Японського моря та продуктів їхнього руйнування – донних осадів. Для наочності одержані авторами [4] кристалохімічні формули високозалістистих шаруватих силікатів ми розділили на чотири групи: селадоніти, глауконіти, змішан шаруваті утворення і смектити. Їхні кристалохімічні формули такі.

Селадоніт

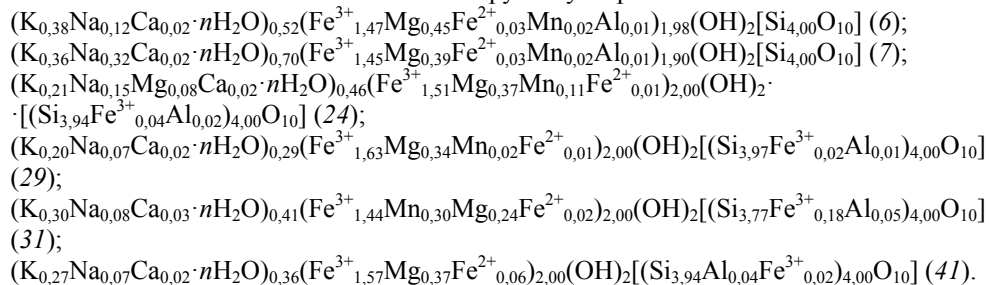




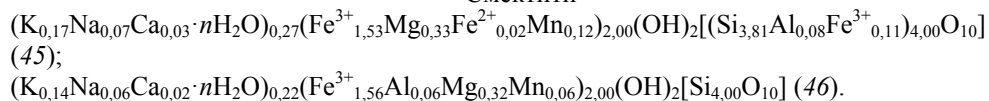
Глауконіт



Змішаношаруваті утворення



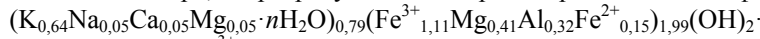
Смектити



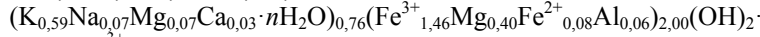
На підставі виконаних досліджень М. Ліпкіна, В. Дріц та ін. [4] дійшли досить важливого й обґрунтованого висновку, що "...эти минералы представляют собой ряд непрерывных переходов от нонтронитов через смешанослойные фазы с переменным содержа-

нием слюдистых и смектитовых слоев к собственно высокожелезистым слюдистым минералам, которые представлены непрерывным рядом от селадонита к глаукониту с преобладанием селадонита” [4, с. 93].

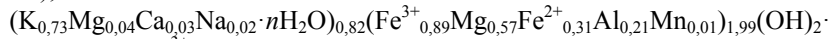
Для порівняння кристалохімічних особливостей глауконіту й селадоніту, поширених в осадових і метаморфізованих породах суші та на підводних вулканічних горах і осадах Японського моря, ми розрахували їхні середні кристалохімічні формули:



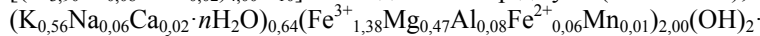
$[(Si_{3,67}Al_{0,30}Ti_{0,02}Fe^{3+}_{0,01})_{4,00}O_{10}]$ – глауконіт із гірських порід суші (16 аналізів);



$[(Si_{3,68}Fe^{3+}_{0,25}Al_{0,07})_{4,00}O_{10}]$ – глауконіт із вулканічних гір Японського моря (п’ять аналізів);



$[(Si_{3,90}Al_{0,08}Fe^{3+}_{0,02})_{4,00}O_{10}]$ – селадоніт із порід суші (15 аналізів);



$[(Si_{3,90}Al_{0,05}Fe^{3+}_{0,05})_{4,00}O_{10}]$ – селадоніт із вулканічних гір та осадів Японського моря (15 аналізів).

І глауконіт, і селадоніт, поширені в породах суші, відрізняються від таких із підводних вулканічних гір значно меншим вмістом тривалентного заліза і більшим – алюмінію, тоді як вміст інших елементів досить близький. Селадоніт різко відрізняється від смектитів значно більшим вмістом калію і меншим – міжшарової води, а вміст інших елементів більш-менш близький.

Друге важливе питання, яке стосується глауконіту, сколіту й селадоніту, – це питання номенклатури і класифікації. Його порушив Є. Лазаренко ще в 1955 р., проте й досі воно не вирішене. Ще тоді Євген Костянтинович писав, що за характером глауконіт, селадоніт і сколіт є гідрослюдами [5].

До гідрослюд глауконіт і селадоніт зачисляють А. Бетехтін [2], Г. Штрюбель, З. Циммер [26] та ін., тоді як Л. Бері, Б. Мейсон, Р. Дітріх [1], К. Фрей [16], Є. Семенов [23], Г. Штунц, Е. Нікел [28] уважають їх слюдами. Але ж у слюдах (мусковіті, біотиті й ін.) вміст К дорівнює одній формульній одиниці, а в глауконіті й селадоніті він значно менший. Серед відомих у літературі аналізів глауконіту й селадоніту ми не знайшли жодного, де б у їхніх кристалохімічних формулах калій дорівнював одиниці [4, 6, 7, 11, 15, 17]. У всіх формулах цих мінералів вміст К значно менший від однієї формульної одиниці.

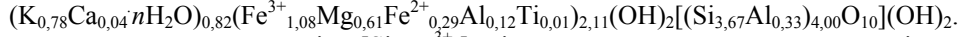
Отже, глауконіт і селадоніт – це типові гідрослюди. Проте Міжнародний номенклатурний комітет ліквідував термін “гідрослюди” і замість нього рекомендував уживати термін “літ”, який за хімічним складом і структурними особливостями нічим не відрізняється від гідрослюд, про що ми зазначили раніше [3].

Оскільки в структурах глауконіту й селадоніту є мікроблоки (домени) смектитів, що розбухають, то їх запропоновано називати “гідроглауконітами”, “гідроселадонітами”, “гідрослюдами селадоніт-глауконітового ряду” [4, 17]. Однак ці назви зовсім невдалі, бо самі глауконіти і селадоніти – це гідрослюди. Наголосимо, що раніше діоктаедричні високозалістисті калієвмісні мінерали з Криворізького басейну описані під назвами “світальскіт” і “селадоніт”. На підставі детальних мінералогічних досліджень Є. Лазаренко, В. Павлишин з’ясували, що існує “повна аналогія конституції світальскіту і селадоніту” [11, с. 32].

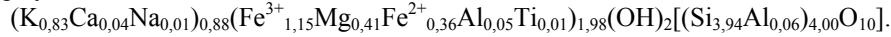
Є також різні погляди й щодо питань класифікації глауконіту, сколіту і селадоніту. Є. Лазаренко запропонував об’єднати їх у групу глауконіту з крайніми членами: сколіт –

алюмінієвий глауконіт і селадоніт – залістий глауконіт [5]. У “Курсі мінералогії” [8] і “Мінералогічному словнику” Є. Лазаренко (співавтор О. Винар) [9] також розглядав селадоніт і сколіт як різновиди глауконіту.

З цього погляду значний інтерес становлять результати дослідження структури селадоніту. Спочатку А. Жухлістов зі співавт. [22] визначили структуру селадоніту у взірці з Побужжя. Його кристалохімічна формула така:



Наголосимо, що за критерієм $[Si_{4-x}R^{3+x}]$ Міжнародного номенклатурного комітету це не селадоніт, а глауконіт, оскільки $x > 0,2$. Повніші й точніші структурні дані одержали ті ж автори для селадоніту з Криворізького залізрудного басейну. Його кристалохімічна формула –



Як зазначили автори [22], структурні особливості селадоніту значно залежать від специфіки октаедричних катіонів, головню, зайнятих Fe^{3+} і менше – Fe^{2+} та Mg. У разі великого дефіциту позитивних зарядів в октаедричній сітці та загальної електронейтральності структури у тетраедрах не повинно бути ізоморфних заміщень Si на Al або ж вони мають бути дуже малими, що й простежується насправді. Зафіксовано також значні відмінності у структурі селадоніту й мусковіту [21, 22]. Автори дійшли висновку, що наявність Fe^{3+} як основного октаедричного катіона в разі дефіциту позитивного заряду октаедрів зумовила своєрідні структурні особливості діоктаедричних шаруватих силікатів, а це виправдовує виділення їх у самостійну номенклатурну одиницю під назвою селадоніт. На думку авторів, “глауконіти можна розглядати як близькі за складом октаедричних катіонів гетерогенні утворення, в яких основна нерозбухаюча слюдиста компонента представлена селадонітом” [22, с. 503].

Сколіт – порівняно рідкісне утворення, відоме лише у фліші Карпат. Його положення в систематичі мінералів не визначене. В. Шутов унаслідок детального дослідження з’ясував, що сколіт – це змішаношарувате утворення слюда–монтморилоніт з високою концентрацією шарів, які розбухають; у складі октаедричних катіонів переважає алюміній. Учений дійшов висновку, що сколіт не можна розглядати в ряді суттєво залістих слюд глауконіт–селадонітового складу і від цього терміна у випадку позначення мінерального виду треба відмовитися [27]. Оскільки за хімічним складом і структурно-кристалохімічними особливостями сколіт близький до гідрослюд (ілітів), то його, імовірно, можна трактувати як відміну гідрослюд, а не як мінеральний вид.

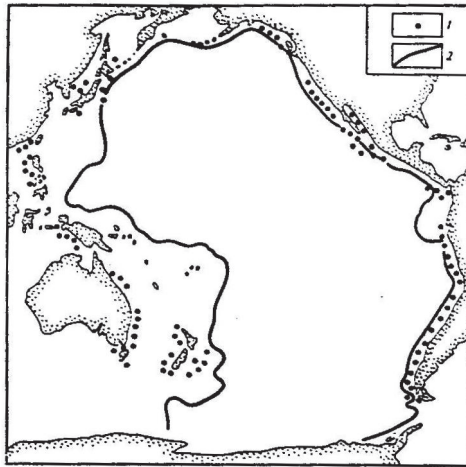
Третє питання, що має принципово важливе значення, – це питання генезису глауконіту, сколіту й селадоніту. Для його вирішення необхідно, передусім, з’ясувати джерело хімічних елементів, з яких вони утворилися. Впродовж тривалого часу панувала концепція діагенетичного утворення глауконіту внаслідок перетворення теригенного матеріалу в донних осадах морського басейну під впливом органічних речовин. Припускали, що всі необхідні компоненти у вигляді уламкового матеріалу, суспензій, колоїдів та істинних розчинів надходили в морський басейн з річковими водами. За прибережно-морських умов на межі осаду з придонною водою, згідно з ідеєю М. Страхова, під впливом бактерій відбувалися процеси редукції мінеральної речовини та утворення глауконіту. Підтримуючи ідею М. Страхова щодо діагенетичного утворення глауконіту в морських басейнах, І. Ніколаєва [19] зазначила, що в сучасних осадах морів і океанів не вдалося виявити мулові води, насичені елементами, необхідними для утворення глауконіту.

У морській воді вміст силіцію дуже низький – $3 \cdot 10^{-4}$ %, а заліза й алюмінію ще нижчий – $1 \cdot 10^{-6}$ %, тобто немає будівельного матеріалу для утворення глауконіту [24].

На думку В. Шутова [27], глауконіт і сколіт у яменських пісковиках флішової товщі Карпат утворилися з гідротермальних розчинів. Зокрема, глауконіт, який міститься в пісковиках у вигляді скупчень і в цементі, утворився з розчинів із високим вмістом заліза, що надходили в придонну частину басейну і змішувалися з теригенним осадам. Утворення ж сколіту відбувалося значно пізніше внаслідок проникнення гідротермальних розчинів по тріщинах і фукоїдах у пісковик, тобто в уже сформовану породу. На цій пізній стадії гідротермальні розчини були збіднені залізом і збагачені алюмінієм.

Подібний погляд висловили В. Шутов зі співавт. [18] на утворення глобулярного глауконіту у флішовій формації Північно-Західного Кавказу. На їхню думку, гідротерми надходили у флішову товщу по глибинних конседиментаційних розломах. З часом відбувалася закономірна зміна складу гідротерм від переважно залістистого на початковій стадії до залістисто-алюмінієвого на завершальній стадії їхнього прояву.

Важливу інформацію стосовно поширення й умов утворення глауконіту і селадоніту одержано на підставі вивчення сучасних донних осадів морів і океанів [4, 13, 14]. З'ясовано, що в сучасних донних осадах Тихого океану глауконіт поширений близько до континентів і острівних дуг на шельфі й континентальному схилі вздовж усього узбережжя океану (див. рисунок). Межа його поширення майже повністю збігається з так званою андезитовою лінією, яка контролює також поширення базальтів андезитової зони [13, 14]. Імовірно, утворення глауконіту й селадоніту пов'язане з підводним базальтовим вулканізмом. Аутигенні високозалістисті шаруваті силікати виявили практично на всіх площах металоносних осадів у Червоному морі, у районі Галапагоського рифту, у спрединговій зоні Каліфорнійської затоки та в осадах, поширених у багатьох інших рифтових зонах Світового океану [20].



Розміщення андезитової лінії щодо поширення глауконіту в Тихоокеанському басейні:

1 – глауконіт [14]; 2 – андезитова лінія (Фізико-географічний атлас світу, 1964).

На підставі виконаних досліджень можна зробити такі висновки.

Високозалістисті діоктаедричні слюдисті силікати – глауконіт і селадоніт – за структурою та хімічним складом близькі між собою. Октаедри в них заселені тривалентним

залізом, яке частково заміщене алюмінієм, та магнієм, що заміщений двовалентним залізом, іноді манганом. Переважає Fe^{3+} . Глауконіт і селадоніт відрізняються між собою головню тим, що тетраедри селадоніту повністю заселені силіцієм або вміст у них тривалентних катіонів не перевищує 0,2 ф. о., а в глауконіті він вищий.

У структурах глауконіту й селадоніту завжди наявні змішаношаруваті утворення слюда–сметити, вміст яких коливається, зазвичай, від 5 до 30 %, іноді більший. Існує безперервний перехід смектитів через проміжні змішаношаруваті фази в селадоніт–глауконіт у процесі зміни хімічного складу розчинів мінералоутворювального середовища.

Вміст калію в міжпакетних позиціях глауконіту й селадоніту залежно від вмісту в них змішаношаруваті фази коливається в широких межах, однак завжди менший від однієї формульної одиниці. Тому глауконіт і селадоніт необхідно зачисляти до гідрослюд, а не до слюд.

Від високозалістистих глауконіту й селадоніту помітно відрізняється алюмініїстий сколіт. За хімічним складом він близький до тонкошаруватих слюдистих мінералів – гідрослюд (іліту), і його можна трактувати як їхню відміну.

Головним джерелом хімічних елементів, з яких утворюються глауконіт, сколіт і селадоніт, є гідротермальні розчини. У морські седиментаційні басейни вони надходять у процесі підводного вулканізму і по розломах, а в сформовані товщі порід – по тектонічних розривних порушеннях. В осадових породах глауконіт утворюється й у процесі гальміролізу пірокластичного матеріалу (вулканічного попелу), який надходить у морські седиментаційні басейни повітряним шляхом.

1. Берри Л. Минералогия / Л. Берри, Б. Мейсон, Р. Дитрих. – М. : Мир, 1987. – 592 с.
2. Бетехтин А. Г. Курс минералогии / А. Г. Бетехтин. – М., 2008. – 735 с.
3. Білоніжка П. М. Деякі аспекти термінології і кристалохімії тонкодисперсних шаруватих силікатів / П. М. Білоніжка // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2011. – Т. 8. – С. 15–19.
4. Высокожелезистые диоктаэдрические слоистые силикаты из гидротермальных пород и осадков вулканических построек Японского моря / М. И. Липкина, В. А. Дриц, С. И. Ципурский [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1987. – № 10. – С. 92–111.
5. Лазаренко Е. К. Вопросы номенклатуры и классификации глауконита / Е. К. Лазаренко // Вопр. минералогии осадочных образований. – 1956. – Кн. 3–4. – С. 345–379.
6. Лазаренко Е. К. О селадоните из базальтов Волыни / Е. К. Лазаренко // Минерал. сб. – 1956. – № 10. – С. 352–356.
7. Лазаренко Е. К. О глауконите из сеноман-альбской толщи КМА / Е. К. Лазаренко // Вопр. минералогии осадочных образований. – 1958. – Кн. 5. – С. 231–237.
8. Лазаренко Е. К. Курс мінералогії / Е. К. Лазаренко. – К. : Вища школа, 1970. – 599 с.
9. Лазаренко Е. К. Мінералогічний словник / Е. К. Лазаренко, О. М. Винар. – К. : Наук. думка, 1975. – 773 с.
10. Лазаренко Е. К. Распределение глауконита в западных областях УССР / Е. К. Лазаренко, Л. Н. Кудрин // Вопр. минералогии осадочных образований. – 1956. – Кн. 3–4. – С. 380–392.
11. Лазаренко Е. К. О соотношении селадонита и свитальскита / Е. К. Лазаренко, В. И. Павлишин // Минералогия осадочных образований. – Киев : Наук. думка, 1976. – Вып. 3. – С. 21–32.

12. Лазаренко Є. К. Мінералогія осадових утворень Прикарпаття / Є. К. Лазаренко, М. П. Габінет, О. П. Сливко. – Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1962. – 481 с.
13. Липкина М. И. Глауконитоносные породы подводных вулканических гор Японского моря / М. И. Липкина // Литол. и полезные ископаемые. – 1980. – № 4. – С. 44–54.
14. Логвиненко Н. В. К вопросу о генезисе глауконита в осадках Тихого океана / Н. В. Логвиненко, И. И. Волков, А. Г. Розанов // Литология и полезные ископаемые. – 1975. – № 2. – С. 3–13.
15. Мінерали Українських Карпат. Силікати / [Гол. ред. О. Матковський]. – Львів, 2011. – 520 с.
16. Минералогическая энциклопедия / [Под ред. К. Фрея] : [Пер. с англ.]. – Л. : Недра, 1985. – 512 с.
17. Минералы : [Справочник]. Т. 4, вып. 1 [Слоистые силикаты (каолиновые минералы, серпентины, пирофиллит, тальк, слюды)] / [Гл. ред. Ф. В. Чухров]. – М. : Наука, 1992. – 599 с.
18. Модель образования глобулярного глауконита во флишевой формации / В. Д. Шутов, В. А. Дриц, М. Я. Кац, А. Л. Соколова // Литология и полезные ископаемые. – 1983. – № 1. – С. 23–40.
19. Николаева И. В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях / И. В. Николаева // Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. – 1977. – Вып. 328. – 431 с.
20. Новые данные об аутигенных слоистых силикатах в металлоносных осадках впадины Атлантик-II (Красное море) / Г. Ю. Бутузова, В. А. Дриц, Н. А. Лисицина, С. И. Ципурский // Литология и полезные ископаемые. – 1983. – № 5. – С. 82–88.
21. Типоморфные особенности структуры селадонита / А. П. Жухлисов, Б. Б. Звягин, Е. К. Лазаренко, В. И. Павлишин // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1979. – Ч. 108. – С. 348–353.
22. Уточнение кристаллической структуры железистого селадонита / А. П. Жухлисов, Б. Б. Звягин, Е. К. Лазаренко, В. И. Павлишин // Кристаллография. – 1977. – Т. 22, вып. 3. – С. 498–504.
23. Семенов Е. И. Минералогический словарь / Е. И. Семенов. – М. : ГЕОС, 2002. – 214 с.
24. Феношина У. Проблема генезису глауконіту / У. Феношина, П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 2. – С. 138–146.
25. Феношина У. И. К вопросу о структуре сколита / У. И. Феношина, В. А. Дриц // Минерал. сб. – 1961. – № 15. – С. 255–262.
26. Штрюбель Г. Минералогический словарь / Г. Штрюбель, З. Х. Циммер. – М. : Недра, 1987. – 495 с.
27. Шутов В. Д. Модель образования глауконита и “сколита” на примере месторождения Сколе / В. Д. Шутов // Литология и полезные ископаемые. – 1984. – № 1. – С. 147–152.
28. Strunz G. Strunz Mineralogical tables / G. Strunz and E. H. Nickel. – Stuttgart, 2001. – 870 p.

**GLAUCONITE, SKOLITE, CELADONITE:
CRYSTALLOCHEMISTRY, CLASSIFICATION, FORMATION CONDITIONS**

P. Bilonizhka

*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskiy St. 4, UA-79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Crystallochemical features of high-ferrous dioctahedral mica minerals have been studied in detail. It is found out that chemical composition and crystallochemical features of glauconite and celadonite are similar. But celadonite tetrahedrons are fully settled by silicium, or content of trivalent cations in them is less than 0.2 formula units while in glauconite it is higher. Mixed-layered formations like mica–smectites always are present in the structures of described silicates, and their content is usually from 5 to 30 %, sometimes more. There is a gradual transition of smectites (nontronite) through intermediate mixed-layered phases in celadonite and glauconite. These minerals can be interpreted as mineral species. Skolite, presumably, relates to Al-hydromicas (illite). Glauconite and celadonite relate to hydromicas (not to micas), because the content of potassium in them is less than one formula unit. Described silicates are formed mainly from hydrothermal solutions. Formation of glauconite takes place also during halmyrolysis of pyroclastic material (volcanic ash) which supplies in marine sedimentary basins by air way.

Key words: glauconite, skolite, celadonite, crystallochemical formula, mixed-layered phases, hydromica, hydrothermal solutions, mineral-forming conditions.

**ГЛАУКОНИТ, СКОЛИТ, СЕЛАДОНИТ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ,
НОМЕНКЛАТУРА, СИСТЕМАТИКА, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ**

П. Білоніжка

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Детально изучены кристаллохимические особенности высокожелезистых диоктаэдрических слюдистых минералов. Выяснено, что химический состав и кристаллохимические особенности глауконита и селадонита близки. Они отличаются, в основном, тем, что тетраэдры селадонита полностью заселены силицием или содержание в них трехвалентных катионов меньше 0,2 формульной единицы, тогда как в глауконите оно выше. В структурах исследуемых силикатов всегда есть смешаннослойные образования слюда–сметиты, содержание которых обычно колеблется в пределах 5–30 %, иногда больше. Существует постепенный переход смектитов (нонтронита) через промежуточные смешаннослойные фазы в селадонит и глауконит. Эти минералы можно трактовать как минеральные виды. Сколит, по-видимому, следует относить к алюминистым гидрослюдам (иллитам). Поскольку содержание калия в глауконите и селадоните меньше одной формульной единицы, то их надо относить к гидрослюдам, а не слюдам. Исследуемые

силикаты образуются, в основном, из гидротермальных растворов. Формирование глауконита происходит и в процессе гальмиролиза пирокластического материала (вулканического пепла), который привносится в морские седиментационные бассейны воздушным путем.

Ключевые слова: глауконит, сколит, селадонит, кристаллохимические формулы, смешаннослойные фазы, гидрослюды, гидротермальные растворы, условия минералообразования.

Стаття надійшла до редколегії 24.04.2012

Прийнята до друку 29.05.2012