

УДК 553.57 (470.322)

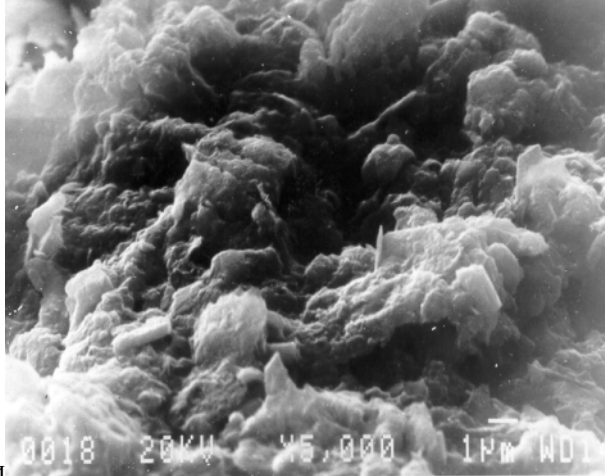
**МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ЦЕОЛИТОВ ГРУППЫ ГЕЙЛАНДИТА И
МИНЕРАЛОВ СВОБОДНОГО КРЕМНЕЗЕМА
(на примере отложений Воронежской антеклизы)**

А.Д. Савко, А.В. Жабин, Д.А. Дмитриев

Воронежский государственный университет

Доказывается чешуйчатый, слоистый облик частиц цеолитов группы гейландита. Рассматриваются отличительные признаки силицитов пород - опок и трепелов. Отмечается зависимость цвета кремней, как от минерального состава, так и от структурных особенностей и размеров слагающих их минеральных образований.

Считается общепризнанным, что цеолиты группы гейландита, достаточно широко распространенные в мезокайнозойских отложениях Мира, имеют призматический облик частиц. Это обычно подтверждается электронномикроскопическими снимками, приводимыми в публикациях разных авторов. Так в последней работе Е.Ф. Ахлестиной и А.В. Иванова [1] эти минералы выглядят в виде призм брусковидной формы с гладкими гранями, на которых даже при больших



и **Рис. 1. Электронномикроскопический снимок цеолитов. РЭМ. Увеличение 5000.**

следов слоистости. А ведь в ставшей классической работе Э.Э. Сендерова и Н.И. Хитарова [2], цеолиты группы гейландита относятся к слоистым цеолитам, и на электронномикроскопических снимках они должны выглядеть как все минералы этого класса, в том числе и глинистые, то есть в виде переслаивающихся чешуек, в крайнем случае табличек, но никак не призм, брусков и т.п. Смушают и размеры изображенных на снимках цеолитов. Это все относительно крупные, размером от 0,01 мм и более, брусковидные кристаллы, которые не должны попадать во фракцию менее 0,005 мм, используемую для производства рентгеновского анализа глин. Только с помощью этого метода можно однозначно определить наличие в образцах цеолитов, обычно имеющих очень мелкие (около 1 мкм) размеры частиц.

Следовательно, приводимые в литературе на электронномикроскопических снимках призматические, брусковидные кристаллы цеолитов группы гейландита, вероятнее всего являются другими минеральными видами.

Для проверки этого утверждения нами были отобраны образцы из сантонских отложений верхнего мела, во фракции менее 0,005 мм в которых доминирующими минералами по данным рентгеновского анализа являются цеолиты. Нанесенная на подложку суспензия этой фракции сначала исследовалась дифрактометрическим методом, а затем, убедившись в том, что цеолиты в этом препарате составляют не менее 70 процентов общего состава, эту же подложку исследовали под электронным микроскопом. Если бы цеолиты действительно имели призматический облик, то все поле изображения в

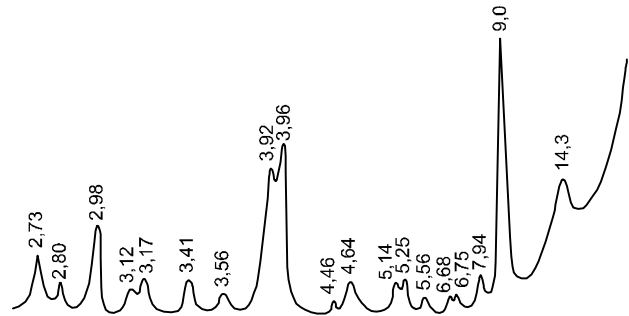


Рис. 2. Дифрактограмма цеолитов.

данном случае должно быть усеяно кристаллитами данного типа. Но, просматривая самым тщательным образом картину каждого препарата, мы наблюдаем переслаивающиеся чешуйки изометрической формы (или агрегаты чешуек), редко таблички. Кристаллы призматического облика не отмечаются. Размеры частиц колеблются в широких пределах, но большинство из них составляют около 0,001мм (рис. 1). На всех дифрактограммах цеолитов (рис. 2) прояв-

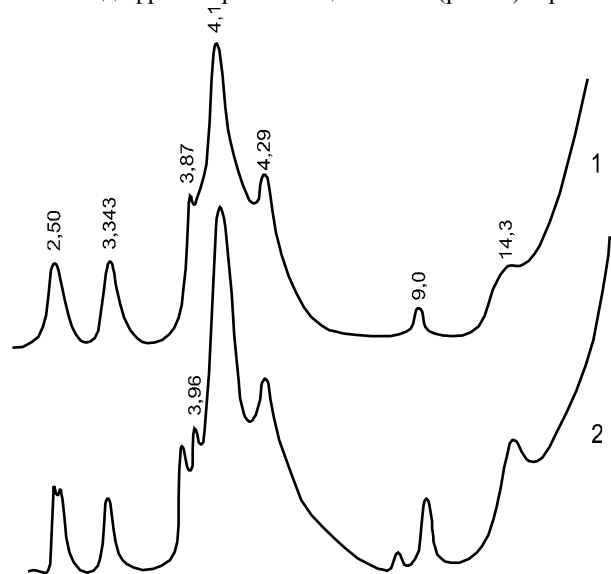


Рис. 3. Дифрактограммы кремнистых пород: 1 - опока; 2 - трепел.

ляется целая серия рефлексов со значениями 9,0; 7,94; 6,75; 6,68; 5,56; 5,25; 5,14; 4,64; 4,46; 3,96; 3,92;

3,56; 3,41; 3,17; 3,12; 2,98; 2,80; 2,73 Å. Наряду с цеолитами отмечается монтмориллонит, иногда гидрослюда.

Чтобы понять, что представляют принимаемые за цеолиты призматического облика кристаллиты, рассмотрим группу минералов кварца, обычно находящихся в парагенетической ассоциации с цеолитами и слагающих силициты.

Нами под электронным микроскопом исследовались опоки, трепелы и кремни. Выбирались наиболее представительные образцы этих пород, в которых по данным рентгеновского анализа и инфракрасной спектроскопии минералы кремнезема составляют более 80 % в опоках и более 50 % в трепелах.

На дифрактограммах этих пород выделяются достаточно интенсивные рефлексы 4,29; 4,1; 3,87; 2,496 - 2,500 Å, характерные для тридимита (рис. 3). У кристобалита выявляется только один рефлекс со

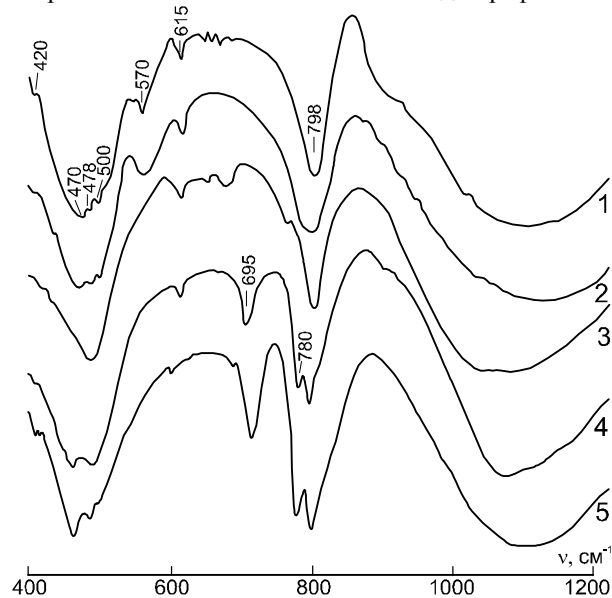


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения: 1 - трепел; 2 - опока; 3 - кремнь светло-серый; 4 - кремнь серый; 5 - кремнь черный.

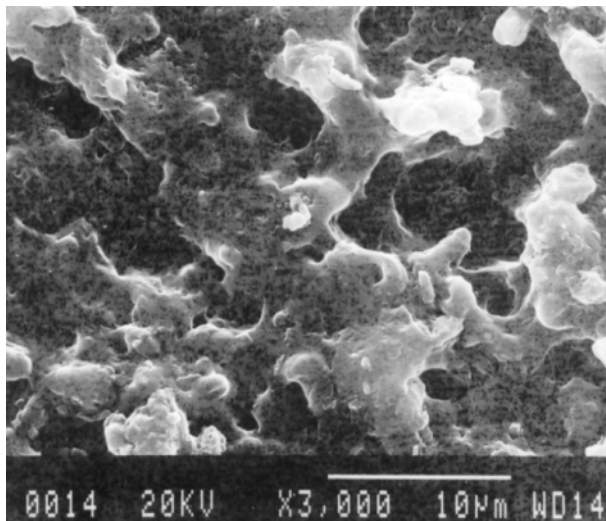


Рис. 5. Электронномикроскопический снимок опоки. РЭМ. Увеличение 3000.

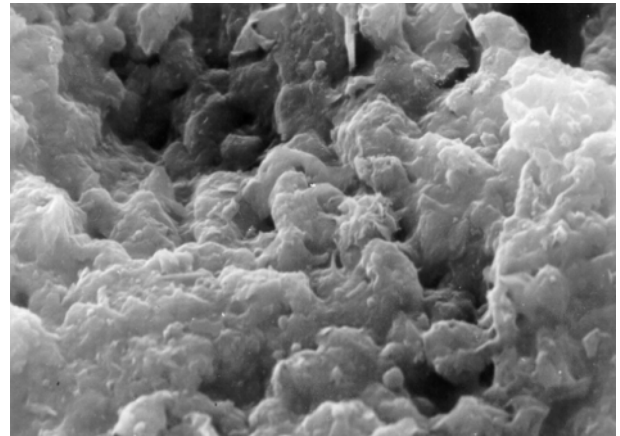


Рис. 6. Электронномикроскопический снимок трепела. РЭМ. Увеличение 5000.

значениями 4,04-4,06 Å, достаточно интенсивный, по сравнению с другими его отражениями [3] и в нашем случае редко проявляющийся на дифрактограммах. Характерное для опала галло в области 19° - 37° , как правило, выражено слабо и не позволяет уверенно идентифицировать этот минерал. Инфракрасная спектроскопия, в отличие от рентгеновского анализа, дает больше информации о кремнистых минералах. На кривых спектров поглощения проявляются слабые рефлексы в области частот 500 и 615 cm^{-1} , по которым выделяется кристобалит, а диффузная полоса в области 1050 - 1150 cm^{-1} характеризует опал [4]. Основным же минералом является тридимит, определяемый по хорошо выраженным полосам в 420; 470; 568; 798 cm^{-1} (рис.4, 1-2).

На электронномикроскопических снимках минералы силицитов представлены в виде чешуйчатых и листоватых образований, но в опоках они тесно переплетаются, и как бы прорастают друг друга (рис. 5), образуя единый каркас с многочисленными порами. В трепелах же таких переплетений и прорастаний не наблюдается, все частицы просто прилегают друг к другу (рис. 6). Как в трепелах, так и в опоках встречаются плохо выраженные обломки микроорганизмов. Образование силицитов происходило в процессе диагенеза при перекристаллизации первичного опалового вещества, слагающего скелеты кремнийсодержащих организмов. Очевидно, рН в осадке был повышенным (более 9), о чем свидетельствуют корродированные зерна кварца, наличие монтмориллонита и цеолитов [5]. Повышенное рН обуславливает подвижность кремнезема и его перераспределение в осадке с образованием кремнистых пород. На конечных стадиях диагенеза порода уплотнялась, происходила раскристаллизация кремнезема и образование прочной опоковидной породы, основными минералами которой были опал и кристобалит. Зона диагенеза располагалась на глубинах нескольких сот метров (глубин верхнемеловых и палеогеновых бассейнов), поэтому диагенетические

процессы выразились в уплотнении осадка, растворении, перекристаллизации и осаждении кремнезема, образовании монтмориллонита и цеолитов [6]. Отсюда всевозможные прорастания и высокая прочность породы.

На приводимых в литературе [7,8] электронномикроскопических снимках минералы кремнезема представлены глобулярными образованиями, что подтверждается во многих случаях и нашими исследованиями (рис. 7). Тем не менее, мы считаем, что существуют два типа силицитов, отличающихся по способам образования. Одни формируются при диагенезе (с каркасной, листоватой и чешуйчатой микроструктурой), другие – с глобулярным строением – при гипергенном (метасоматическом) преобразовании тех же первичных силицитов или силицитоглинистых и карбонатных пород.

В субаэральных условиях кремнистый материал растворялся нисходящими инфильтрационными водами и тут же осаждался в виде глобулярного

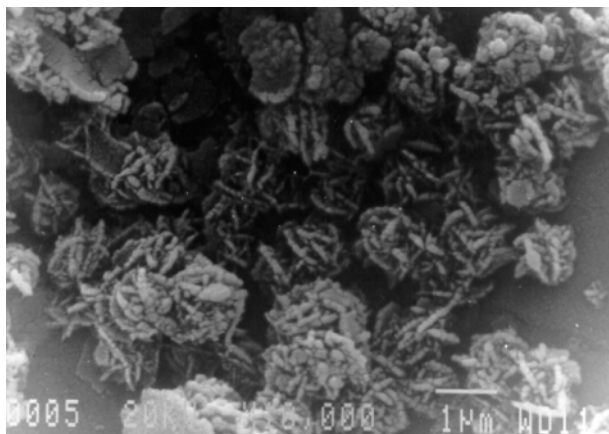


Рис. 7. Электронномикроскопический снимок трепела метасоматического, с глобулярными образованиями кремнезема. РЭМ. Увеличение 10000.

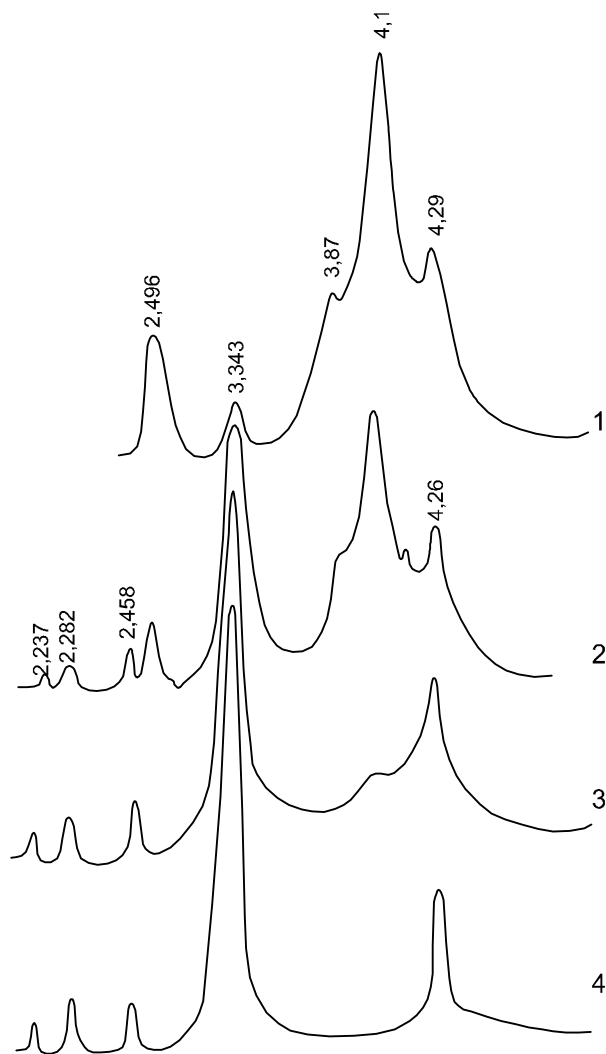


Рис. 8. Дифрактограммы кремней: 1 - кремнь светло-серый; 2 - кремнь серый; 3 - кремнь темно-серый; 4 - кремнь черный.

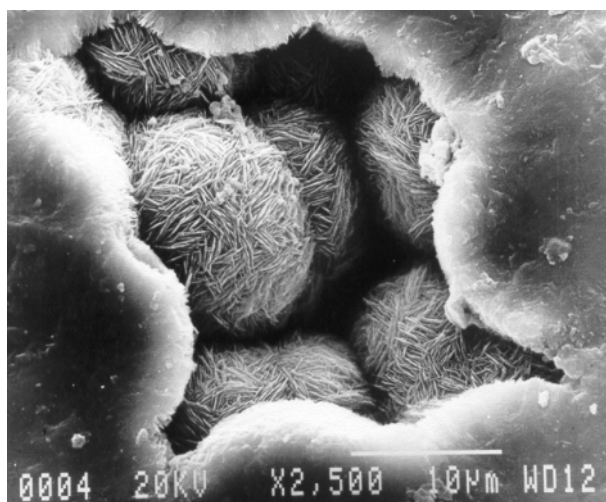


Рис. 9. Электронномикроскопический снимок кремня светло-серого. РЭМ. Увеличение 2500.

опала, который со временем раскристаллизовывался в α -кристаллит, тридимит, халцедон и, в конечном счете, в кварц. При гипергенном преобразовании порода выщелачивается, разрыхляется и приобретает трепеловидный облик. При этом часто меняется и состав глинистых минералов. Уменьшается количество монтмориллонита и цеолитов (последние до полного исчезновения). Появляется каолинит, содержания которого часто преобладают над монтмориллонитом. Крайне широкое развитие метасоматических силицитов описано в работе [9]. Таким образом, осадочные силициты опоквидного облика при гипергенных изменениях переходят в трепеловидные породы.

Кремни часто встречаются в карбонатных породах верхнего мела в виде желваков, конкреций, иногда образуя из них целые прослои. Они разного цвета от белых до черных, причем цвет меняется совершенно произвольно, из-за чего текстура кремней выглядит пятнистой. Минеральный состав их, по данным рентгеновского анализа (рис. 8) и инфракрасной спектроскопии (см. рис. 4, 3-5) меняется от существенно тридимитового до существенно кварцевого (халцедонового). И в первом, и во втором, и во всех промежуточных случаях, кроме тридимита и кварца, присутствуют кристаллит (в очень незначительных количествах) и опал, содержание которого достигает 20 %. Нами установлено [10], что окраска кремней зависит как от состава, так и от структурных особенностей слагающих их силицитов минералов. Во всяком случае, все, без исключения, черные кремни имеют кварцевый (халцедоновый) состав. Светлые тона присущи опал-кристаллит-тридимитовым кремням. На электронномикроскопических снимках светло-серых, почти белых кремней видно, что они состоят из плотно упакованных шаровидных, с ребристой поверхностью тел, прорастающих друг друга (рис. 9). При больших увеличениях хорошо выделяются пустоты между ребрами (рис. 10). Размер этих тел около 10 микрон. При из-

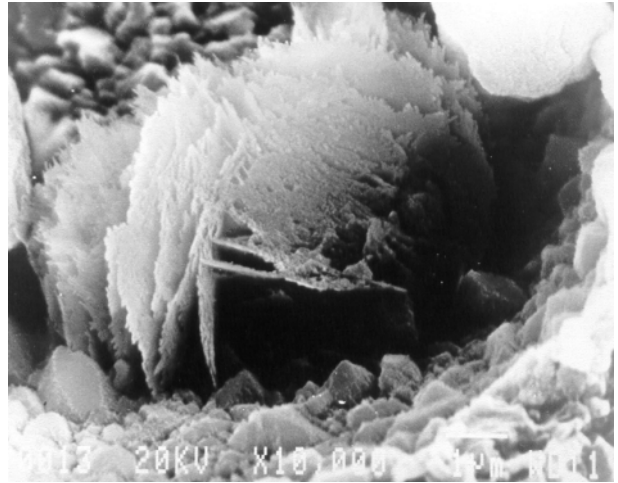


Рис. 11. Электронномикроскопический снимок распадающейся глобулы. РЭМ. Увеличение 10000.

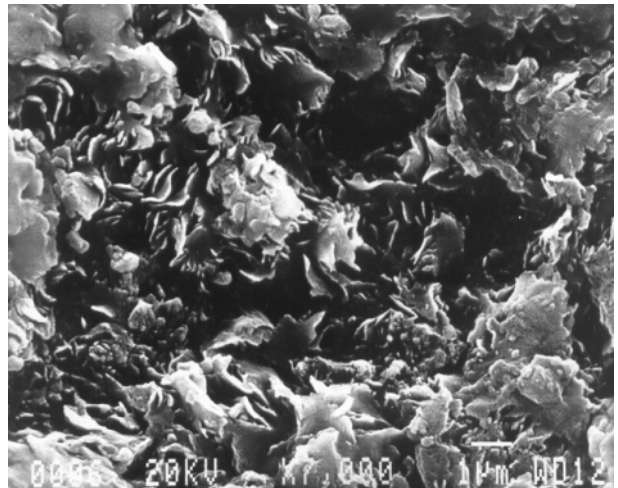


Рис. 12. Электронномикроскопический снимок черного кремня. РЭМ. Увеличение 7000.

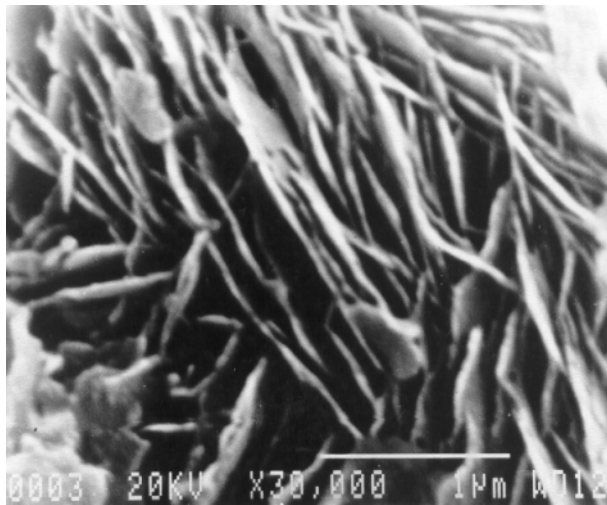


Рис. 10. Электронномикроскопический снимок поверхности шаровидных тел светло-серого кремня. РЭМ. Увеличение 30000.

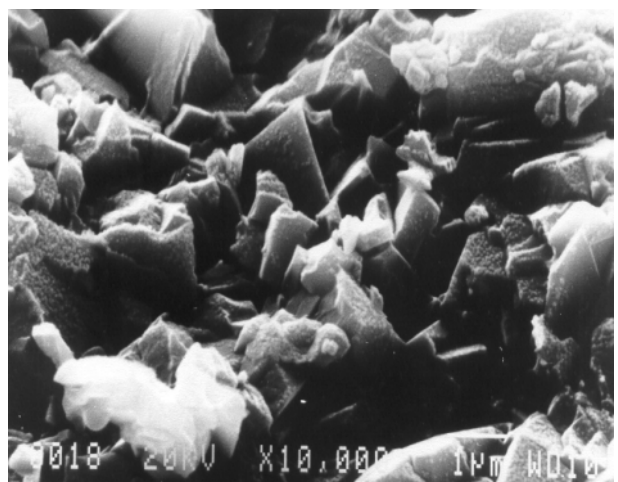


Рис. 13. Электронномикроскопический снимок призматических кристаллов тридимита. РЭМ. Увеличение 10000.

менении окраски на более темную шаровидные тела распадаются (рис. 11), и, в конечном итоге, у черных кремней образуется структура из бесконечно переплетающихся частиц пластинчатой формы, размером около микрона (рис. 12). Но довольно часто бывают и исключения. Так, например, встречаются и светлые кремни как с тридимитовым, так и с кварцевым (халцедоновым) составом, но они состоят из призматических, брусковидных кристаллитов размером от 5 микрон и более (рис. 13). Такие формы минералов кремнезема ошибочно принимаются за цеолиты. Различная форма частиц кремнистых минералов зависит от наличия или отсутствия свободного пространства при росте кристаллов. Если такое пространство есть, то образуются призматические кристаллы, в противном случае порода приобретает спутанно-пластинчатую структуру.

Таким образом, на цвет кремней наряду с минеральным составом влияет и размер слагающих их зерен. Чем он больше, тем светлее кремни. При уменьшении частиц до микрона кремни приобретают темную до черной окраску. Здесь уместно заметить, что при работе на ультразвуковом диспергаторе суспензия даже прозрачных минералов становится практически черной при достижении их частиц размеров микрона и меньше.

Выводы

1. Цеолиты группы гейландита, имеющие пластинчатый габитус, на электромикроскопических снимках выглядят, практически, как и слоистые (глинистые) минералы.

2. Выделяется два генетических типа силицидов, отличающихся по структурно-текстурным признакам видимых на электрономикроскопических снимках – диагенетические и гипергенные суб-

аэральные метасоматические. Преобладающим минералом первых является опал, вторых - тридимит

3. Окраска кремней зависит, как от минерального состава, в меньшей степени, так и от размеров, слагающих их минеральных образований - в большей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахлестина Е.Ф., Иванов А.В. Атлас кремнистых пород мела и палеогена Поволжья. –Саратов, 2000. -166 с.
2. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты их синтез и условия образования в природе. –М, 1970. -283 с.
3. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. -М., 1965. -599 с.
4. Плюснина И.И. Физико-химические методы изучения вещества осадочных пород. -М., 1997. -159 с.
5. Савко А.Д., Жабин А.В. Рентгенографическая характеристика цеолитсодержащих пород мезозоя КМА // Рентгенография минерального сырья. –Воронеж, 1979. -С 143-147.
6. Савко А.Д. Глинистые минералы верхнего протерозоя и фанерозоя Воронежской антеклизы. –Воронеж, 1988. –192 с.
7. Бурькин В.Н. О природе кремнистых образований верхнего мела на юго-востоке Воронежской антеклизы // Литогенез и образование полезных ископаемых фанерозоя Воронежской антеклизы. –Воронеж, 1992. -С. 112-118.
8. Муравьев В.И. Вопросы абиогенного осадочного кремненакопления // Происхождение и практическое использование кремнистых пород. –М., 1987. -С. 86-96.
9. Семенов В.П. и др. Геология кремнистых метасоматитов карбонатных пород верхнего мела КМА. – Воронеж, 1980. –84 с.
10. Жабин А.В., Дмитриев Д.А. О природе окраски кремней // Геологические, геофизические и геохимические исследования юго-востока Русской плиты: Тез. докладов. –Саратов, 2001. –С. 31-32.