

УДК 553.612

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАОЛИНИТА КЕРАМИЧЕСКИХ ГЛИН ШУЛЕПОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (РЯЗАНСКАЯ ОБЛАСТЬ, ЦЕНТРАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЕВРОПЕЙСКОЙ РОССИИ)

© 2021 г. Д. М. Коршунов^{a, b, *}, М. А. Богуславский^{b, **}

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

^b Геологический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: DmitOkorsh@gmail.com

**e-mail: Mikhail@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 04.05.2020 г.

После доработки 16.06.2020 г.

Принята к публикации 14.08.2020 г.

Проведено исследование линзы-2 Шулеповского месторождения огнеупорных глин, впервые получены представления о ее внутреннем строении. В результате СЭМ-изучения представительной коллекции образцов, отобранных по разрезу линзы, выявлены взаимоотношения основных минералов: каолинита, галлуазита, иллита и кварца. Ранее предполагалось, что линза является однородной, однако детальное изучение ее структуры позволяет прийти к выводу об отчетливо выраженной внутренней вертикальной зональности. Выделены основные структурные формы каолинита (гексагоны, вермикулы и пленки), галлуазита (игольчатые или столбчатые кристаллы и звездчатые агрегаты), иллита (сростки и “ленты”), в результате различного соотношения которых формируется вертикальная зональность линзы.

Ключевые слова: аутигенный каолинит, галлуазит, иллит, СЭМ, глинообразование.

DOI: 10.31857/S0024497X21010043

Шулеповское месторождение огнеупорных глин расположено в Милославском административном округе, на юге Рязанской области (рис. 1а, б). Месторождение было открыто в 1970-х годах во время поисковых работ на огнеупорное сырье, хотя рудопроявления каолиновых глин на данной территории были известны еще с 1930-х годов XX века [Иевлев, 1986]. Несмотря на проведенные поисковые работы, и даже начатую добычу каолинита, сейчас имеются данные только об усредненном валовом химическом составе и крайне приблизительные сведения о минеральном составе глин месторождения [Афони́на, Леонов, 2014]; мало известно об их физических и промышленных свойствах [Коростелов, 2006]. Таким образом, наиболее актуальными в настоящее время являются проблемы минералогии каолиновых глин месторождения, условий формирования линз, реконструкции обстановок осадконакопления на данной территории, которые могли привести к концентрации каолинита и образованию линз.

Каолинитовые линзы залегают в песчано-глинистой толще, предположительно, готерив-альб-

ского возраста [Урусбиева, 1963]. Песчано-глинистая толща крайне неоднородна вследствие невыдержанного соотношения песчаной и глинистой составляющих по разрезу и в латеральных направлениях. Каолинитовые линзы установлены на глубине от 4 до 20 м. Линзы вытянуты в СЗ направлении, длина их достигает 800 м, мощность изменяется от 1 до 4 м. До настоящего времени считалось, что каолинитовые линзы однородны, за исключением присутствия в них редких тонких обогащенных монтмориллонитом прослоев. Благодаря детальным исследованиям методами сканирующей электронной микроскопии, нами получены новые данные о минералогии каолинитовых линз, морфологии кристаллов в слагающих линзы минеральных агрегатах; на основании особенностей их распределения установлена вертикальная зональность в каолинитовой толще.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Авторами изучались геологическое строение и минералогические особенности линзы-2 Шуле-

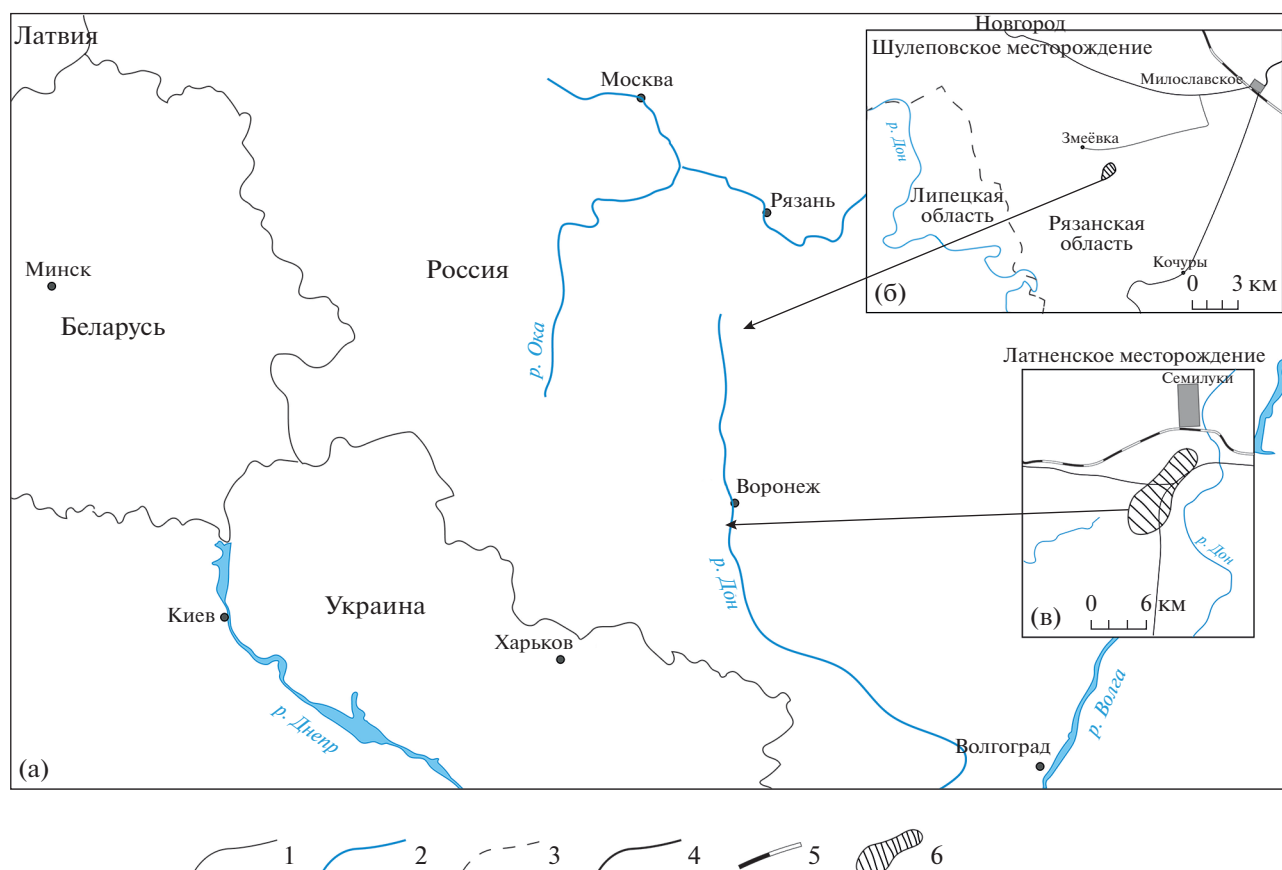


Рис. 1. Расположение Шулеповского и Латненского месторождений.

а — общий план; б — расположение Шулеповского месторождения; в — расположение Латненского месторождения.
1 — границы государств; 2 — реки; 3 — границы областей; 4 — автодороги; 5 — ж/д пути; 6 — границы месторождений.

повского месторождения. Каменный материал был отобран из керна пробуренных в 2018 г. поисковых скважин, которые прошли каолиновый горизонт на глубинах от 14–16 до 18–21 м. Всего было опробовано 6 скважин и собрана представительная коллекция образцов из разных частей каолиновой линзы и вмещающих пород. Образцы исследовались в Палеонтологическом институте РАН им. А.А. Борисяка с использованием электронных сканирующих микроскопов Tescan Vega II и Vega III (оператор — Е.А. Жегалло), с режимом HV — 20 Kv и BSE детекторами. Для анализа были взяты образцы из разных участков каолиновой линзы-2 (из верхней, средней и нижней частей). Исследование проводилось на свежих сколах образцов, размер каждого подготовленного для СЭМ образца 1 × 1 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам описания керна скважин был составлен сводный разрез (рис. 2). Верхняя часть разреза представлена флювиогляциальными четвертичными отложениями (до 5 м); ниже с резкой

границей залегают бурые суглинки (2.5 м). Еще ниже, под отчетливо выраженной границей расположены пески, по данным гранулометрического анализа, относящиеся к континентальным фациям (неопубликованные материалы). Вниз по разрезу они сменяются бурыми глинами, которые, в свою очередь, переходят в белые каолиновые глины (6 м). Границы горизонтов внутри нижнего 6-метрового интервала разреза постепенные. Количество песчаного материала в породах этого интервала с глубиной постепенно уменьшается, одновременно в них увеличивается содержание глинистого вещества, причем с определенной глубины глины становятся мономинеральными — каолиновыми. Каолиновые глины подстилаются переслаивающимися темно-бурыми глинами и песками, мощности отдельных слоев варьируют от 1 до 10 см. Между каолиновыми глинами и подстилающей песчано-глинистой толщей граница резкая, хорошо прослеживается в кернах изученных скважин, а в некоторых скважинах трассируется плотной, почти черной коркой (мощностью до 2 см) гидроокислов железа с микровключениями кварца.

Линза-2 имеет вытянутую форму, с раздувами и пережимами; мощность каолинитового горизонта в среднем составляет 2 м. Верхняя граница линзы нечеткая, при переходе от линзы к перекрывающей толще в глинистых отложениях постепенно уменьшается количество каолинита и увеличивается содержание песчаного материала, вплоть до перехода в чистые пески. Нижняя граница линзы резкая. Макроскопически каолинитовый горизонт весьма однороден. Слагающая линзу каолинитовая глина белого цвета, жирная на ощупь. Местами в ней встречаются темно-серые участки и охристо-желтые зоны ожелезнения. Очень редко обнаруживаются включения черного (органического) материала в виде гнезд диаметром около 2 см, с оторочкой гидроокислов железа.

По данным СЭМ, в минералогическом составе линз выделяются: каолинит трех различных морфологических разновидностей; монтмориллонит; галлуазит двух морфологических разновидностей; иллит в виде сочлененных под углом 120° пластинчатых минеральных агрегатов; а также кварц.

Каолинит составляет около 80% объема линзы и представлен: 1) отдельными гексагонами размером до 5 мкм (в редких случаях — до 12 мкм); 2) слоистыми пленками, иногда с растущими из них в разные стороны гексагонами; размер отдельной пленки достигает 0.1 см (рис. 3а); 3) червеобразными выделениями полисинтетических двойников (в виде стопок), которые в отечественной литературе называют вермикулами каолинита [Бортников и др., 2016], размером до 15 мкм. Такие вермикулы бывают относительно прямыми, изгибающимися и иногда спирально закрученными (см. рис. 3б, д).

Все перечисленные формы каолинита встречаются во всех образцах, однако в разных горизонтах линзы соотношения этих форм различны.

В нижней части линзы основная масса состоит из отдельных гексагонов каолинита, часто с обломанными краями, скопления их образуют своеобразные “россыпи”. Гексагоны перемежаются с мелкими слоистыми пленками с неровными “рваными” краями. Пленки часто изогнуты, возможно, деформированы. Среди таких пленок и гексагонов встречаются редкие вермикулы небольшого размера (5–8 мкм).

В средней части линзы доминирующее положение занимают пленки каолинита (см. рис. 3а), здесь они более крупные, многослойные и часто расшелушены. Вермикулы распространены шире, их размеры достигают 15 мкм, иногда они растут попарно. Отдельные гексагоны встречаются реже.

В верхней части линзы так же, как и в средней, пленки развиты крайне широко, однако они заметно тоньше и меньшего размера (100–200 мкм). Наблюдаются в основном “молодые” пленки — плотные, с ровными, как бы “ограниченными” кра-

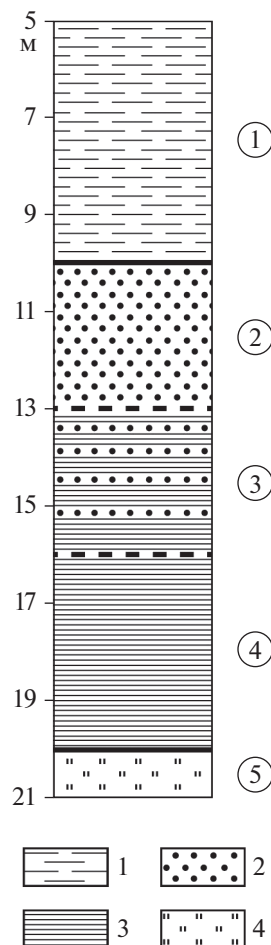


Рис. 2. Сводная колонка по скважинам. 1 — суглинки, 2 — пески, 3 — глины, 4 — подстилающие переслаивающиеся глины и пески. Цифры в кружочках соответствуют описанным горизонтам в тексте.

ями (см. рис. 3в). Вермикулы также широко развиты, образуют прямые и закрученные в спирали агрегаты размером до 30 мкм. Закрученные вермикулы, вероятно, являются псевдоморфозами каолинита по органическим остаткам. Отдельные гексагоны встречаются значительно чаще, чем в средней части; так же, как и в нижней части, они формируют скопления в виде “россыпей”; размерность гексагонов может достигать 10–12 мкм.

Помимо вышеупомянутых форм, обнаружены минеральные псевдоморфозы каолинита, развитые, предположительно, по бактериям и бактериальным пленкам. Стоит отметить, что подобный биоморфный каолинит обнаружен в нижней и в верхней частях линзы, тогда как в средней он отсутствует.

Монтмориллонит составляет около 20% объема линзы. Он был обнаружен В.А. Рассуловым и М.А. Богуславским [2019] при изучении огнеупорных глин методом оптической спектроско-

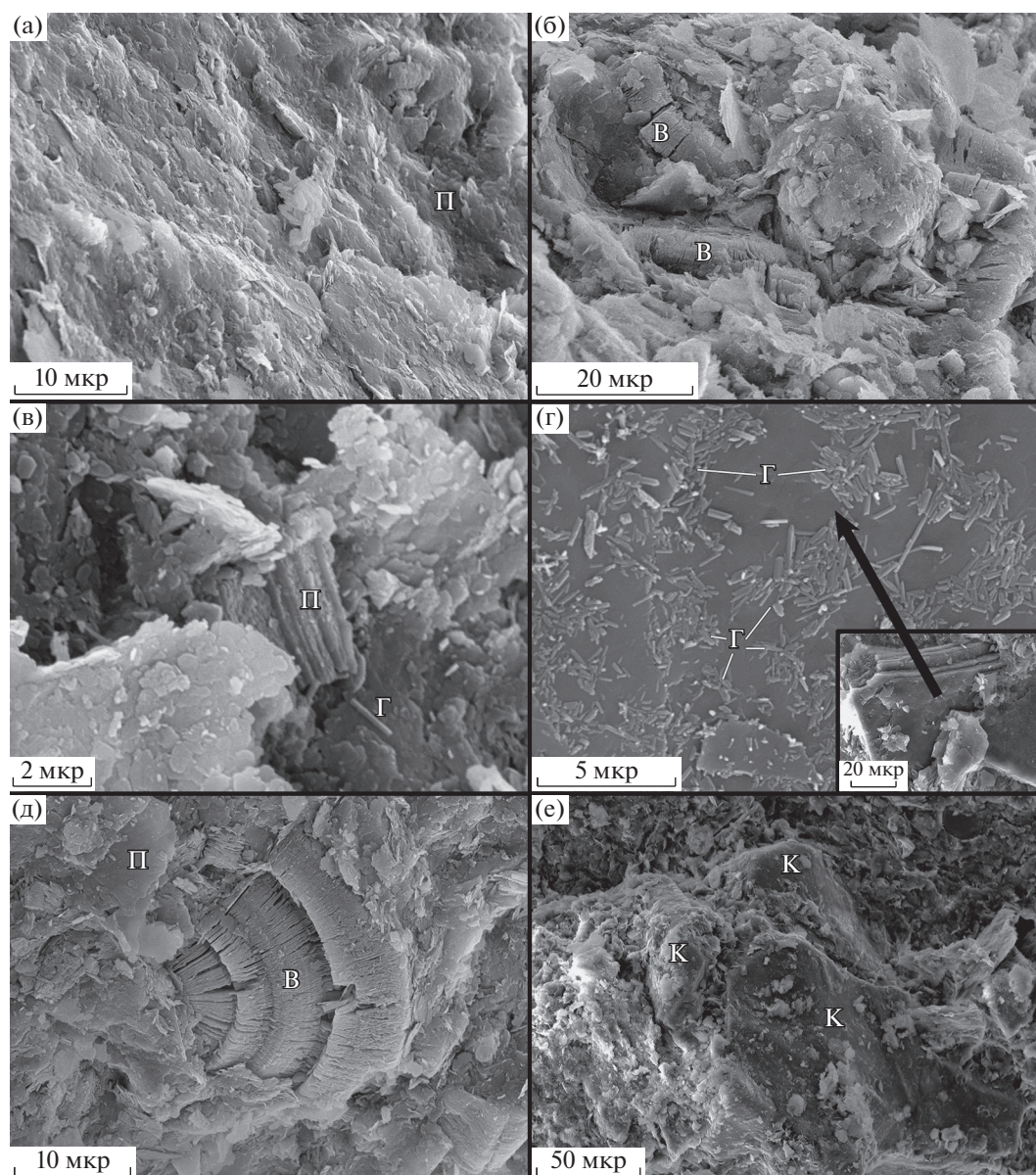


Рис. 3. Формы минералов, составляющих каолиновую линзу (СЭМ).

а — “зрелая” пленка каолинита; б — прямые и изогнутые вермикулы каолинита; в — “молодые” пленки каолинита и трубчатый галлуазит; г — звездчатые выделения галлуазита на поверхности молодой пленки каолинита; д — спиралевидная вермикула; е — обломки кварца, сцементированные каолином. П — пленки, В — вермикулы, Г — галлуазит, К — кварц.

пии в диапазоне UV–VIS–NIR. Данные оптической спектроскопии не были подтверждены классическими аналитическими методами, поэтому оценить точность диагностики не представляется возможным. Полученный результат следует считать оценочным до тех пор, пока он не будет подтвержден рентгено-дифрактометрическими анализами. В ходе наших исследований в СЭМ монтмориллонит не был обнаружен.

Галлуазит присутствует во всех частях линзы, причем в направлении к верхней части линзы

его количество значительно возрастает. Галлуазит встречается в двух основных формах: в виде трубчатых кристаллов размером от 2 до 20 мкм (см. рис. 3в) и в виде звездчатых агрегатов, растущих на поверхности каолинита (см. рис. 3г). Галлуазит распространен неравномерно, однако его общее количество и размеры кристаллов постепенно увеличиваются в направлении к верхней части линзы. Только в верхней части линзы формируются звездчатые агрегаты на поверхности “молодых” пленок каолинита.

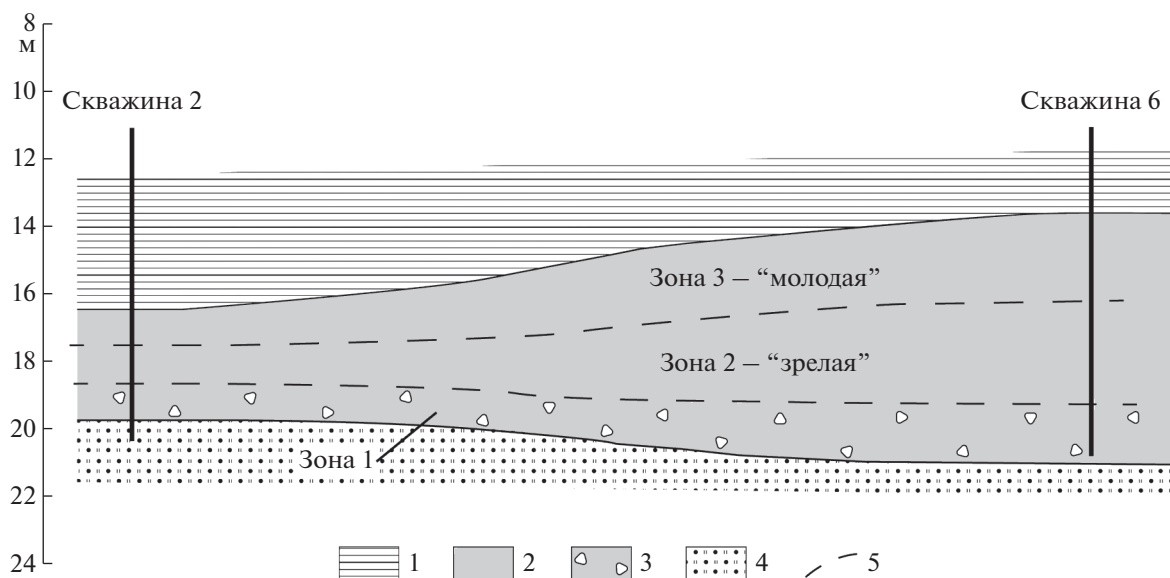


Рис. 4. Разрез по скважинам 2–6.

1 – верхние опесчаненные каолиновые глины, 2 – каолиновая линза, 3 – каолиновая линза с обломками кварца, 4 – переслаивающиеся пески и глины; 5 – границы выделенных зон.

Иллит обнаружен на разных интервалах каолиновой линзы; он представлен сочлененными под углом 120° минеральными агрегатами, которые могут формировать как небольшие двойные и тройные сростки, так и вытянутые до 30 мкм “ленты”. Содержание иллита возрастает с глубиной: в верхней части линзы обнаружены единичные двойные и тройные сростки размером до 3–4 мкм, однако в нижней части линзы содержание иллита достигает 5 об. %, и здесь он в основном формирует вытянутые “ленты” и цепочки. Иногда наблюдаются реликты иллита, сохранившиеся по краям вермикул каолинита.

Кварц составляет около 1% объема линзы; он представлен слабо окатанными обломками, часто с острыми краями, размером до 100 мкм (см. рис. 3е) и встречается исключительно в нижней части разреза линзы.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано выше, отдельные горизонты каолиновой линзы различаются по соотношению основных минералов и формам их кристаллов. На основании этого можно выделить вертикальную зональность каолиновой толщи. Для удобства описания зоны обозначены: зона 1 – нижняя часть линзы, зона 2 – средняя часть, зона 3 – верхняя часть линзы (рис. 4).

В зоне 1 присутствуют: кварц, разрозненные гексагоны каолинита, редкие мелкие вермикулы, мелкие пленки каолинита, редкие трубчатые кристаллы галлуазита, а также ленты и цепочки иллита. В зоне 2 распространены толстые и продолжитель-

ные пленки каолинита, встречаются отдельные гексагоны каолинита и увеличенные в размерах вермикулы, наблюдается большое количество трубчатого галлуазита, а также иллита в виде двойников, тройников и небольших “лент”. В зоне 3 присутствуют “молодые” пленки каолинита, редкие отдельные гексагоны, большое количество вермикул, и более значительное количество галлуазита в двух модификациях: в виде трубчатых кристаллов и звездчатых сростков, растущих на поверхности каолиновых пленок. Согласно представлениям А.Д. Слукина, из звездчатых агрегатов галлуазита, по мере их роста и в результате последующей перекристаллизации, формируется новый слой каолинита внутри пленки [Слукин и др., 2015]. Иллит в зоне 3 присутствует только в виде некрупных двойных и тройных сростков.

Рассмотренная зональность наблюдается во всех скважинах. Характер границ между зонами постепенный. Выделенные зоны имеют мощность от 0.7 до 1.5 м в разных скважинах.

Ближайшим к Шулеповскому месторождением-аналогом является Латненское месторождение огнеупорных глин, расположенное в окрестностях г. Воронежа (см. рис. 1а, в). Они во многом похожи: на Латненском месторождении серия вытянутых каолиновых линз залегает в аптских отложениях и приурочена к границе континентальных и прибрежно-морских фаций. Основная часть каолинита – аутигенная, хотя примесь терригенного каолинита также существенна. Исследователи Латненского месторождения считают, что накопление значительных количеств каолинита, возможно, происходило в результате переотложе-

ния материала из верхнедевонской мамонской свиты, содержащей первичный каолинит кор выветривания и прочие продукты разрушения силикатов. Такой материал перемывался и освобождался от кварца в процессе транспортировки реками, затем откладывался в застойных водных обстановках, где в присутствии большого количества органического вещества происходила перекристаллизация первичного каолинита и активно формировался аутигенный каолинит [Бортников и др., 2016].

Эта модель подтверждается и работами Д.Д. Котельникова, который наглядно продемонстрировал возможность формирования каолинитов и бокситов при переотложении материала кор выветривания в континентальных условиях. Он также указывал на важную роль органических соединений в химизме данного процесса [Котельников, 2012].

Формы нахождения каолинита (гексагоны, пленки, вермикулы) в линзах Шулеповского месторождения, их хорошая сохранность, а также присутствие обломочного материала исключительно в нижней части линзы вместе свидетельствуют об аутигенном образовании каолинита (по крайней мере, в средней и в верхней части линзы). Механизм его формирования пока не вполне ясен. В отличие от Латненского месторождения, каолинитовые линзы Шулеповского месторождения содержат существенно меньше органического вещества, а ближайшие отложения кор выветривания находятся в пределах Воронежской антеклизы, то есть более чем в 400 км к югу. Поэтому и возможный источник каолинитового материала остается спорным. Однако на основании установленной нами зональности можно рассмотреть несколько факторов, повлиявших на формирование линзы, а также обсудить их эволюцию. Во-первых, формирование каолинитовой линзы могло происходить только в водных условиях. В.Д. Келлером экспериментально доказано, что аутигенный каолинит формируется в присутствии воды, причем в застойных водах процесс происходит интенсивнее, особенно, в присутствии органики [Keller, 1953]. Во-вторых, обилие обломков кварца позволяет прийти к выводу о том, что нижний горизонт формировался в менее спокойных гидродинамических условиях. Обломки кварца плохо окатанные, что может свидетельствовать об относительно небольшом расстоянии до источника кварца и о незначительном времени его транспортировки. В-третьих, крупные размеры и хорошая сохранность пленок каолинита указывают на максимальную “зрелость” именно средней части линзы. Ограниченные края каолинитовых пленок, характерные для зоны 3 и признаки роста звездчатых агрегатов галлуазита на их поверхностях свидетельствуют об активном формировании новых пленок каолинита, продолжавшемся вплоть до какого-то неблагоприятного события, произошедшего на сопредельной территории. В

результате этого события рост новых кристаллов остановился.

Реконструкция источников сноса иллита вызывает отдельные сложности. Можно утверждать только то, что со временем его привнос на территорию современного расположения Шулеповского месторождения уменьшился. Иллит в континентальных условиях может формироваться путем гидратации и/или перетирания мусковита. М.Ф. Викулова считает, что формирование иллита максимально проявляется в континентальных условиях при холодном климате и $\text{pH} < 8$ [Викулова и др., 1973]. Согласно данным В.А. Дрица и А.Г. Коссовской, иллит в континентальных условиях активно формируется по мусковиту и серициту. Они также отметили, что в окислительной обстановке, при активном выносе кремния, биотит является наиболее вероятным источником для иллита [Дриц, Коссовская, 1991]. Выше были отмечены изменения содержания и форм нахождения иллита по разрезу каолинитовой линзы. С уменьшением количества иллита, растет упорядоченность структуры каолинита, что, вероятно, отражает изменения условий образования линзы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кратко резюмируя, можно выделить основные условия формирования исследованной нами каолинитовой линзы. Линза формировалась от нижних к верхним горизонтам, в водной среде, которая первоначально была динамически активна, но со временем становилась более спокойной, вплоть до развития застойных явлений (например, это могли быть меандры рек, которые отделялись от основного русла и заболачивались). Присутствие галлуазита (в данном случае, предшественника каолинита) на стенках каолинитовых пленок показывает, что в верхней части линзы активно формировался каолинит, но затем этот процесс резко прекратился. Возможно, основной причиной была активизация течений в водной массе, вместе с которыми в обстановку формирования каолинитовой линзы начал поступать обломочный материал, о чем свидетельствует песчаная примесь в глинистых отложениях верхней части линзы и в перекрывающих ее отложениях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме государственного задания ГИН РАН № 0135-2019-0073.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Афонина Г.А., Леонов В.Г. Исследования химико-минералогического состава и спексаемости глин Шулеповского месторождения // Изв. ТулГУ. 2014. № 1. С. 89–98.

Бортников Н.С., Савко А.Д., Новиков А.М. и др. Латненское месторождение огнеупорных глин (Центральная Россия) // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 6. С. 487–500.

Викулова М.Ф., Бурков Ю.К., Македонов А.В. Фациальные типы глинистых пород (и их первичные литологические особенности). Л.: Недра, 1973. 288 с.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. 176 с.

Коростелов В.А. Огнеупорная глина Шулеповского месторождения // Новые Огнеупоры. 2006. № 1. С. 22–26.

Котельников Д.Д., Зинчук Н.Н. Накопление и преобразование глинистых минералов в осадочном чехле земной коры. Статья 2. Аридный литогенез // Изв. вузов. 2012. № 4. С. 15–22.

Иевлев Л.В. Объяснительная записка к обзорной карте месторождений строительных материалов Рязанской области масштаба 1 : 1000000. М.: Министерство Геологии РСФСР, Геологический фонд РСФСР, 1986. 236 с.

Рассулов В.А., Богуславский М.А. Оперативная диагностика минерального состава огнеупорных глин на основе оптической спектроскопии в диапазоне UV–VIS–NIR // Глины и глинистые минералы: VI Российская Школа по глинистым минералам “Argilla Studium-2019” и IV Российское Собрание по глинам и глинистым минералам “ГЛИНЫ-2019”, Москва, 07–15 ноября 2019 г. М.: ИГЕМ РАН, 2019.

Слукин А.Д., Бортников Н.С., Жухлистов А.П. и др. Микроморфология и генетические взаимоотношения главных гипергенных минералов бокситоносных латеритных профилей (по результатам электронно-микроскопического изучения) // Новые данные о минералах. 2015. № 50. С. 50–61.

Урусбиева Ф.И., Бреслав С.Л. Государственная геологическая карта СССР. Масштаб 1 : 200000 Серия Московская. Лист N-37-XXII. Объяснительная записка. М.: Недра, 1963. 60 с.

Keller W.D. The Origin of Missouri Fire Clays // Clays and Clay Minerals. 1953. V. 2. № 1. P. 7–46.

Mineral Composition and Morphological Features of Kaolinite of Ceramic Clays of the Shulepovsky Deposit (Ryazan Region, Central Part of European Russia)

D. M. Korshunov^{1, 2, *} and M. A. Boguslavskiy^{2, **}

¹ Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia

² Geological Faculty of Lomonosov State University, Leninskie Gory str., 1, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: Dmit0korsh@gmail.com

**e-mail: Mikhail@geol.msu.ru

Data on the internal vertical zoning of refractory lenses of the Shulepovsky Deposit were obtained for the first time as a result of this study. The SEM research of samples across the entire lens section revealed the relationship between the main minerals that forming the lens: kaolinite, galluassite, illite and quartz. Previously, it was thought that the lens is homogeneous, but the results of the study show that there is a clear internal zoning. The structural form of kaolinite (hexagons worm's form and film), halloysite (needle-like or columnar, and stellate crystals), illite (joints and bands), the relationship of which forms the vertical zonality of the lens.

Keywords: authigenic kaolinite, halloysite, illite, SEM, clay formation.