

УДК 551.31;553.26

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, ГЕНЕЗИС И ВОЗРАСТ ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН ШУЛЕПОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (РЯЗАНСКАЯ ОБЛАСТЬ, ЦЕНТРАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЕВРОПЕЙСКОЙ РОССИИ)

© 2022 г. Д. М. Коршунов^{a, b, *}, М. А. Богуславский^{b, **}

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

^bГеологический 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 14.01.2021 г.

После доработки 25.07.2021 г.

Принята к публикации 26.08.2021 г.

Детально изучен минеральный и химический состав огнеупорных глин Шулеповского месторождения, которое состоит из серии субгоризонтальных каолинитовых линз, располагающихся на разной глубине (1–20 м) в глинисто-песчаной толще, предположительно неогенового, а возможно и позд-неплиоценового(?). Методами рентгеновской дифракции и оптической спектроскопии (в диапазоне UV-VIS-NIR) установлен практически мономинеральный каолинитовый состав линз, с минимальным (не более 5%) содержанием кварца, примеси галлуазита и смешанослойного смектит-вермикулита. Расчет индекса Хинкли для каолинита показал высокую степень упорядоченности, указывающую на преимущественно аутигенное его происхождение. Валовый химический состав образцов каолинитовой линзы близок к химическому составу чистого каолинита, с незначительной (не более 2%) примесью железа и титана; зональности изменения химического состава в пределах изученной линзы не было обнаружено. Результаты исследования вмещающей песчано-глинистой толщи позволяют отнести эти отложения к аллювиальным фациям (русловым и старичным). Предложена модель образования каолинитовых линз на Шулеповском месторождении, в которой ведущими являются процессы преобразования терригенно-обломочного каолинита в застойных водных условиях с его перекристаллизацией, а также процессы образования аутигенного каолинита за счет разрушения обломочных алюмосиликатных минералов в химически агрессивной среде.

Ключевые слова: аутигенный каолинит, галлуазит, рентгено-дифрактометрический анализ, оптическая спектроскопия UV-VIS-NIR, глинообразование, аллювиальные русловые и старичные фации.

DOI: 10.31857/S0024497X22010050

Шулеповское месторождение огнеупорных и тугоплавких глин (суммарные запасы около 1.4 млн т) расположено в южной части Рязанской области, к западу от поселка Мирославское (рис. 1). Оно было открыто в начале 1970-х годов во время поисково-разведочных работ на строительные материалы¹. Месторождение представляет собой серию субгоризонтальных линз, мощностью от первых см до 6–8 м, залегающих в глинисто-песчаной толще с неравномерным распределением глинистого материала (породы варьируют от глинистых

песков до суглинков) на глубине от 0.5 до 18 м. В фондовой литературе, посвященной разведке Шулеповского месторождения, промышленно значимые линзы пронумерованы сверху–вниз, эта же нумерация используется нами. В настоящее время на месторождении полностью отработана линза-1 (самая верхняя) и вводится в эксплуатацию линза-2. Несмотря на ведущуюся разработку Шулеповское месторождение слабо изучено в геологическом отношении, и до сих пор отсутствуют точные данные о возрасте его формирования, а также о минеральном составе линз огнеупорных глин и распределении в них химических элементов; отсутствуют представления о процессах, сформировавших промышленные скопления огнеупорных глин в данном регионе и обстановках осадко-

¹ Иевлев Л.В. Отчет о геологоразведочных работах на Шулеповском месторождении огнеупорных глин на поисково-ревизионных работах на огнеупорные глины и бокситы в южной части Рязанской области за 1969, 1970 и 1972 годы. Кораблино, 1972.

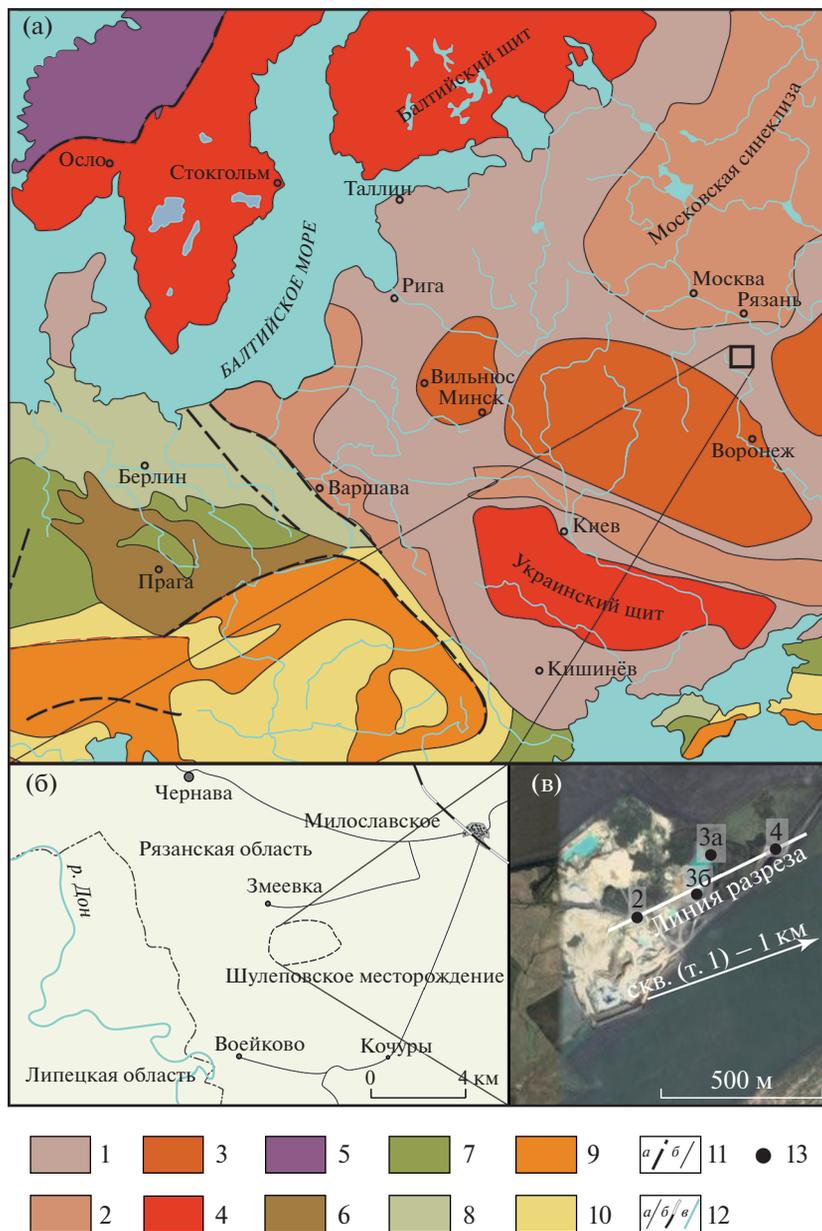


Рис. 1. Тектоническая карта восточной Европы (по [Колосов, 1982]) (а), расположение Шулеповского месторождения (б) и изученных разрезов (в).

1 – платформенный чехол, мощностью <2000 м; 2 – платформенный чехол, мощностью >2000 м; 3 – антеклизы; 4 – кристаллические щиты; 5 – области каледонской складчатости; 6 – области герцинской складчатости; 7, 8 – плиты молодой платформы; 9 – области альпийской складчатости; 10 – кайнозойские впадины межгорных и краевых прогибов; 11 – разломы (а), геологические границы (б); 12 – дороги (а), ж/д дороги (б), реки (в); 13 – положение изученных разрезов (1 – скважины; 2, 3, 4 – обнажения).

накопления, существовавших в пределах этой территории.

В связи с вышеперечисленным, остаются неясными закономерности распределения сортности каолиновых глин внутри уже открытых линз, перспективы поиска наиболее “чистых”, высококаолиновых разностей и общий потенциал исследуемой территории в этом отношении.

Линзы глин с высоким (доминирующим) содержанием каолинита, были также обнаружены нами в ходе полевых работ в 10 км восточнее Шулеповского месторождения – в бортах песчаного карьера, вскрытого у д. Мураевня, что позволяет предполагать высокую вероятность обнаружения новых источников высококачественного каолинового сырья на окружающей карьеры терри-

тории и, возможно, в соседних административных районах и областях.

Южная часть Рязанской области в геологическом отношении расположена в зоне сочленения северо-восточного борта Воронежской антеклизы и юго-восточного склона Московской синеклизы — двух крупных тектонических структур первого порядка — выполненных палеозойско-мезозойскими терригенными и морскими отложениями. В кайнозойское время эта территория подвергалась активному размыву, формировалась система Палеодона, что отразилось на геологическом строении данной территории.

В работах предшествующих исследователей возраст линз Шулеповского месторождения и вмещающей их песчано-глинистой толщи был определен как готерив-альбский [Урусбиева, Бреслав, 1963] на основании сходства с отложениями, вскрывающимися в опорной скважине в окрестностях г. Скопина (в 25 км севернее пос. Милославское). В более поздних производственных отчетах каолиноносную толщу Шулеповского месторождения относили к волгушинской свите апта (K, vlg)². Этот возраст тоже определялся методом литологического сопоставления, поскольку в песчано-глинистых отложениях, вмещающих линзы огнеупорных глин, до сих пор не были найдены какие-либо палеонтологические свидетельства. Результаты проведенных нами спорово-пыльцевых исследований (Г.Н. Александрова, ГИН РАН) образцов песчано-глинистой толщи, (рис. 2, обр. 5), отобранных из керна скважины, пробуренной во время разведочного бурения в 2018 г. с уровней линзы-1, линзы-2 и из вмещающих отложений не показали присутствия в них остатков ни меловой, ни какой-либо другой древней флоры, в том числе водорослевой. Это позволяет усомниться в корректности отнесения исследуемой толщи к нижнему мелу и требует дальнейших, более детальных исследований.

Согласно данным многих исследователей [Разумова, 1967; Wilson, 2004; Viti, 2007; Christidis, 2010], основными местами накопления промышленно-значимых концентраций каолинита являются коры выветривания, развитые в пределах кристаллических щитов, магматических и метаморфических комплексов, и в значительно меньшей степени — континентальные аккумуляционные долины. В качестве отдельного типа месторождений каолинита можно выделить гидротермальные [Bristow, 1993; Hanson, 1966], связанные с долгоживущими интрузивными массивами. Наиболее часто каолинит возникает в корах выветривания в результате разрушения алюмосиликатов и может накапливаться как в самих корах выветривания, так и в ближайших депрессиях рельефа при размывании таких кор [Ремезова, Кузьманенко, 2013; Горбачев, Васянов, 2015; Волкова и др., 2017; Wilson, 2004; Wilson et al., 2006; Viti, 2007; Baioumy et al., 2012].

В то же время в пределах крупной каолиноносной провинции реки Капим (Бразилия), серия месторождений образовалась в морских условиях за счет постепенного размыва кор выветривания и переноса материала реками на значительное расстояние с последующей гравитационной дифференциацией и осаждением в водах крупного палеозалива Атлантического океана [Santos, Rossetti, 2008].

Вторым примером не вполне типичного месторождения каолинистых глин является Латненское (Воронежская область), которое сформировалось на Русской платформе в континентальных условиях, в результате накопления обогащенного каолинитом терригенного обломочного материала в аллювиальных, болотистых и дельтовых обстановках и активно протекающих в них процессов перекристаллизации и аутигенного новообразования каолинита с участием реакционноспособного органического вещества [Бортников и др., 2013, 2016].

Шулеповское месторождение также не является типичным, однако, несмотря на географически близкое положение, оно не вполне соответствует модели, предложенной для Латненского месторождения вследствие крайне скудного содержания органического вещества как в огнеупорных глинах, так и во вмещающих песчано-глинистых породах.

Цель настоящего исследования — выяснение генезиса Шулеповского месторождения и причин высокой концентрации каолинита в осадочных отложениях древней стабильной платформы.

Детальное исследование продуктивных и вмещающих пород месторождения позволит выделить поисковые критерии для высокосортного каолинового сырья в пределах центральной части Восточно-Европейской платформы; уточнить возраст промышленных скоплений огнеупорных глин, сформировать представления об обстановках осадконакопления и палеоклиматических условиях в пределах южной части Рязанской области — на территории, расположенной на стыке двух крупных платформенных тектонических структур — Московской синеклизы и Воронежской антеклизы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Авторами изучен минеральный и химический состав огнеупорных глин Шулеповского месторождения (48 образцов), которые были отобраны из керна разведочных и поисковых скважин, пробуренных по линзе-2 в 2018 г. (см. рис. 1в, точка 1). Дополнительные геологические наблюдения с отбором образцов проведены во время полевых работ 2020 г. в карьере, вскрывающем линзу-1 (см. рис. 1в, точки 2 и 3), и в разведочной канаве в 100 м к северу от карьера, которая вскрыла кровлю линзы-1 и разрез вышележащих вмещающих отложений (см. рис. 1в, точка 4). Исследованные

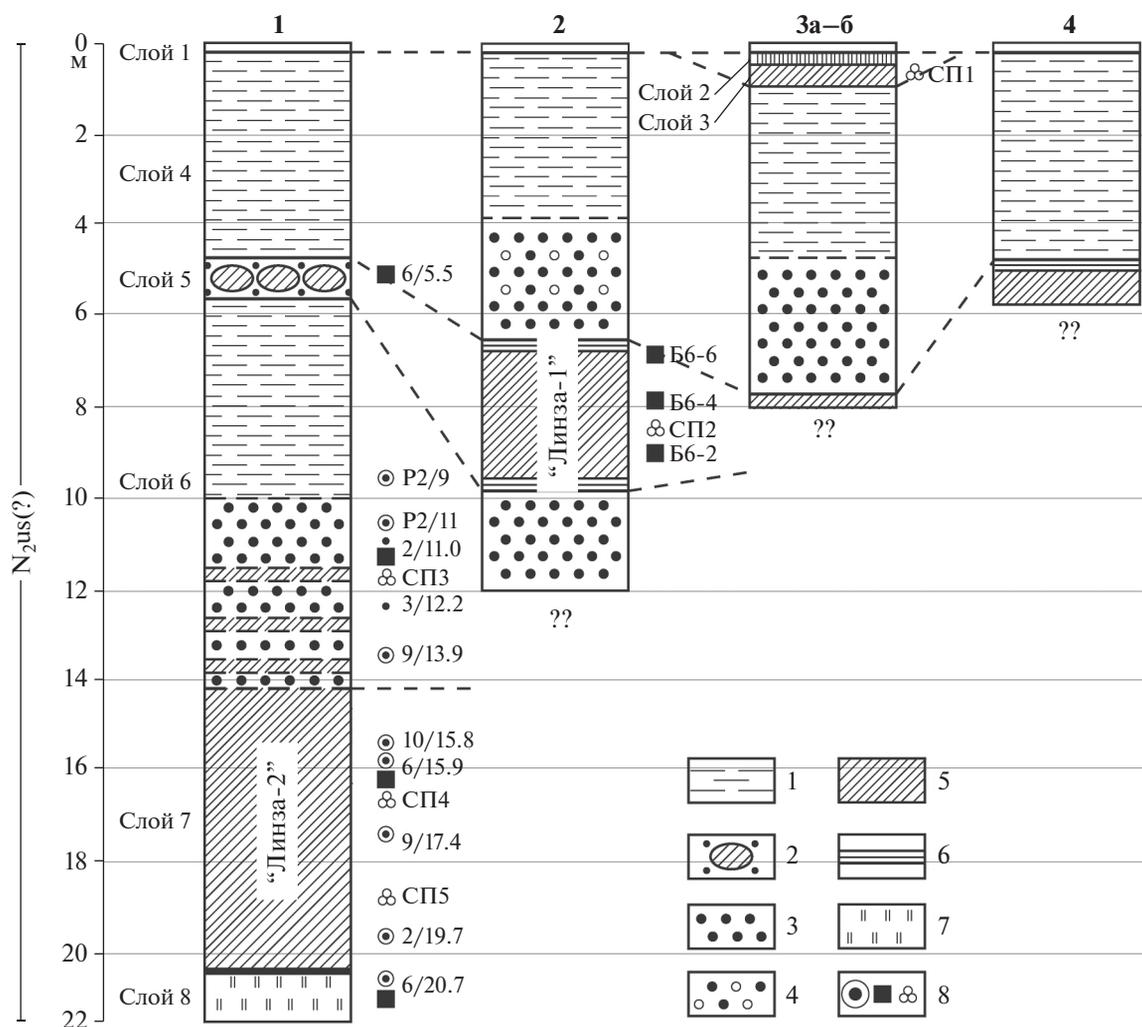


Рис. 2. Разрезы, описанные в пределах Шулеповского месторождения.

1 – сводный разрез по разведочным скважинам, 2–4 – разрезы по бортам карьера (см. рис. 1).

1 – глинистые пески; 2 – мелкие каолиновые линзы в песчаном прослое; 3 – пески; 4 – гальки железистых песчаников; 5 – каолиновые глины; 6 – переходные глины; 7 – тонкое переслаивание песков; 8 – отбор образцов (контур круга – рентгено-дифракционный анализ, закрашенный кружок – рентгено-флуоресцентный анализ, квадрат – петрографический шлиф, три светлых кружка – образец для споро-пыльцевого анализа).

образцы представляют полный разрез Шулеповского месторождения, однако наиболее детально изучались образцы, характеризующие линзу-2.

Минеральный состав огнеупорных глин и глинистой фракции вмещающих пород был изучен методом рентгено-дифракционного анализа ориентированных и неориентированных препаратов в Геологическом институте РАН. Ориентированные препараты представляли собой стеклянные пластинки, равномерно покрытые отмученным глинистым материалом. Для изготовления ориентированных препаратов глинистый материал (разм. <0.002 мм) отмучивался по методу, описанному в работах [Берхин и др., 1957; Фролов, 1964]. Неориентированные препараты представляли собой порошки породы, измельченные до состояния аналитической пудры с помощью ис-

тиратора XRD-Mill McCrone. Рентгеновское изучение ориентированных препаратов проводилось на дифрактометре D8 Advance Bruker ($\text{CuK}\alpha$ излучение). Ориентированные препараты были сняты в воздушно-сухом состоянии, насыщенные этиленгликолем и после прокаливании при $T = 550^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

Компьютерное моделирование дифракционных картин и интерпретация результатов осуществлялись Б.А. Сахаровым (ГИН РАН). Расчет дифракционных картин для моделей индивидуальных глинистых минералов проводился с использованием программы Б.А. Сахарова и А.С. Наумова, основанной на математических алгоритмах [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov, Lanson, 2013]. Программа позволяет рассчитать дифракционную картину с набором

базальных отражений для любого глинистого минерала, включая и смешанослойные фазы, а затем автоматически подбирает соотношение глинистых минералов путем сравнения экспериментальной дифрактограммы с рассчитанными.

Степень упорядоченности каолинита, с точки зрения современных представлений, – это количественный показатель соотношения высокоупорядоченной и низкоупорядоченной фаз внутри отдельных “кристаллитов” каолинита [Bookin et al., 1989; Plancon, Zakharie, 1990]. Б.А. Сахаров с коллегами показал принцип образования структурных дефектов в кристаллах каолинита [Sakharov et al., 2016]. В его структуре выделяются три симметрично независимых октаэдрических позиции, обозначаемых обычно А, В и С и разделенных друг от друга на $b/3$, (где b – параметр элементарной ячейки). Позиции А и В заняты катионами Al, тогда как позиция С расположена вдоль длинной диагонали наклонной элементарной ячейки каолинита и остается пустой. Векторы смещения слоев связаны с псевдозеркальной плоскостью, формирующей “левые” и “правые” ячейки. Бессистемное переслаивание таких ячеек формирует низкоупорядоченную фазу.

Для определения степени кристалличности исследуемого каолинита рассчитывался индекс Хинкли (HInd) по классической методике, предложенной Дэвидом Хинклей [Hinckley, 1962]. Метод состоит в определении суммы интенсивностей отражений 110 ($d = 4.35 \text{ \AA}$) и 111 ($d = 4.17 \text{ \AA}$) на дифрактограммах неориентированных препарат-индексов и вычислении ее отношения к интенсивности отражения 110 ($d = 4.35 \text{ \AA}$).

Индекс HInd чаще используется для определения качества спекания, изотропии свойств и показателя реологии каолинитов [Ndlovu et al., 2015]. Однако, разными исследователями было показано, что HInd коррелируется с совершенством кристаллической структуры каолинита [Котельников, Конюхов, 1986; Aparicio, Galan, 1999; Silva et al., 2017]. Некоторые исследователи используют HInd для сравнения каолинитов из разных регионов [Hinckley, 1962] или для выявления эволюционных рядов. Например, в работе [Oliveira et al., 2007] на основании изменений величины HInd и результатов изучения в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) микротекстуры образцов каолинита, отобранных снизу вверх по разрезу, было показано, что формирование каолинита происходит за счет разрушения галлуазита в процессах выветривания. К основным ограничениям использования индекса HInd относится прежде всего высокое содержание примесей в каолиновой породе. Каолинита в породе должно быть не менее 60% (объемных), поскольку значительная примесь кварца и окислов железа искажает полученные значения HInd, превышая этот показатель, а при высоком их содержании – не позволяет распознать необходимые для расчета индекса отражения каолинита.

Согласно опубликованным данным [Oyeubanjo et al., 2018], каолинит плохо упорядочен при HInd < 0.5, хорошо упорядочен – от 0.8 до 1.5.

В образцах, отобранных из каолиновой линзы-2, помимо определения минерального состава, исследовался также и химический состав. Определения проводились в Геологическом институте РАН методом рентгено-флуоресцентного анализа (XRF) с использованием последовательного спектрометра S4 Pioneer фирмы “Bruker” и программного обеспечения “Spectra-Plus”. Предел определения для породообразующих элементов – 0.01%. Для химического анализа отбирались навески весом в 14 г, которые истирались так же, как и для рентгено-дифракционного анализа.

Количество органического углерода и серы в глинах, отобранных из линзы-2, определялось методом пиролиза вещества (Химико-аналитический центр Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья). Пироллиз проводился с использованием анализатора серы и углерода SC-144DR. Также были сняты оптические спектры образцов глин, ранее изученных рентгено-дифракционным методом, в диапазоне 300–2500 нм с использованием метода ультрафиолетовой – видимой спектроскопии (UV-VIS-NIR). Спектры получены с помощью TerraSpec 4 Hi-Res (ASD Inc. Panalytical NIRC Center, США (оператор В.А. Рассулов).

Определение низких содержаний галлуазита в смеси с каолинитом проводилось путем анализа полос поглощения в диапазоне 1290–1450 нм. Данная методика разработана Дж. Кроули с соавторами [Crowley et al., 1988], которые снимали спектры смесей каолинита, галлуазита и диккита в разных пропорциях. Высококристаллический мономинеральный каолинит характеризуется триплетом полос поглощения в диапазоне 1290–1450, с отчетливо выраженными “провалами”, соответствующими 1397 нм и 1415 нм. Галлуазит, если он присутствует в смеси с каолинитом, на спектрах уменьшает разницу между интенсивностями главных пиков поглощения в составе данного триплета (т.е. уменьшает относительную разницу между высотами трех “пиков”), приводя к общему выравниванию профиля триплета. Спектр мономинерального высококристаллического каолинита взят из открытой библиотеки спектров “The ASTER” [Baldrige et al., 2009] для сравнения с полученными нами в результате исследования.

UV-VIS-NIR-спектрометрические исследования проводились в порошках (фракция < 0.002 мм). Выбор такой фракции обусловлен исключением эффекта объемного рассеяния, который значительно искажает спектрограммы. Для исключения этого эффекта необходимо использовать препараты, состоящие из глинистых частичек одного и того же размера [Fang et al., 2018]. Тщательная пробоподготовка позволяет определять примесь галлуазита в каолиновых агрегатах даже при

очень низком (до 1–2%) ее содержании. Один из способов интерпретации и сравнения спектров друг с другом – удаление фона – т.н. континуума [Fang et al., 2018]. Удаление фона (или континуума) и анализ результатов спектрометрии проводились с помощью программного обеспечения SpectraGryph 1.2 [Menges, 2020].

Из образцов линзы-1 и вмещающих глинистых песков были изготовлены петрографические шлифы, которые изучались с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axioscope 40.

РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам изучения керна скважин и полевых наблюдений в карьере, а также в разведочной канаве (см. рис. 1в) построен разрез Шулеповского месторождения (см. рис. 2), ориентированный в СВ направлении. Корреляция слоев в отстоящих друг от друга разрезах (на расстояние не более 500 м) осуществлялась на основании их стратиграфического положения относительно каолиновых линз, которые служили реперами и прослеживались между разрезами.

Разрез месторождения (сверху вниз) вскрывается под современным почвенно-растительным слоем (слой 1).

Слой 2. Суглинки серовато-бурые, с тонкими прослоями ископаемых почв в нижней части слоя. Песчаный материал, присутствующий в виде примеси в суглинках – мелко-среднезернистый, в основном представлен кварцем. Прослойки почв характеризуются горизонтальной плитчатой текстурой. В верхней части слоя суглинки насыщены галькой размером 10–20 мм. Мощность слоя 0.2 м.

Г.Н. Александровой (ГИН РАН) в образце, отобранном из этого слоя, встречены пыльца и споры растений в единичных экземплярах. Пыльца травянистых растений представлена Asteraceae (астровые), Valerianaceae (валериановые), Onagraceae (кипрейные), Chenopodiaceae (маревые), деревьев и кустарников – Pinus (сосна), Picea (ель), Ericaceae (вересковые), споры мхов – Anthoceros agrestis, содержат многочисленные мелкие углистые частицы, спиккулы и фитолиты. Состав пыльцы и спор указывает на формирование пород в плейстоцен-голоценовое время.

Между слоем 2 и нижележащей линзой – резкая горизонтальная граница.

Слой 3. Каолининовая линза (верхняя, не имеет номера, поскольку не отрабатывается), сложенная жирной на ощупь глинистым материалом, неоднородной окраски, которая изменяется от розовато-серой и желтовато-серой до белой и голубовато-серой (рис. 3а). Каолининовая глина, слагающая линзу, характеризуется относительно высоким содержанием песчаной примеси. Песчаный материал представлен кварцем (прозрачным и ожелезненным), светлыми слюдами и черными рудными минералами. Размерность песчаных зе-

рен варьирует от 0.1 до 0.5 мм. Очень редко встречаются более крупные обломки (до 4 мм), состоящие из оксидов и гидроксидов железа. Мощность слоя 0.3 м.

Верхняя линза имеет наименьший размер среди всех известных на месторождении каолиновых линз; она прослеживается на расстояние 200–300 м по латерали; разрез и особенности морфологии этой линзы можно наблюдать только в карьере (см. рис. 1 и рис. 2, т. 3).

Нижняя граница линзы на вскрытом участке резкая, горизонтальная.

Слой 4. Пески, варьирующие от рыхлых, практически чистых, белых, до существенно уплотненных, глинистых, буровато-желтых. При макроскопическом описании слоистость не выявлена. Породные разности постепенно переходят друг в друга как по вертикали, так и по латерали.

Песчаный материал мелко-среднезернистый, представлен в основном хорошо окатанными зернами кварца (95%), с незначительной примесью плохо окатанных сцементированных железистым цементом обломков кварца (4%), чешуек слюдяных минералов (1%).

Глинистый материал в песчаных породах этого слоя распределен незакономерно. Так, в разрезах скважин (см. рис. 1 и рис. 2, т. 1) на этом уровне присутствуют ожелезненные глинистые пески. Петрографическое исследование образцов керна позволяет выявить микрослоистую текстуру, обусловленную частым чередованием тонких (0.5–1 мм) глинистых и песчаных слоев. Помимо этого, в шлифах часто наблюдаются следы взмучивания в виде веерообразных нарушений на границах микрослоев. В Шулеповском карьере и карьере у д. Мураевня вместо песков наблюдаются глины, существенно обогащенные песчаным материалом, а в средней части слоя присутствуют уплотненные гальки (до 0.1 м) ожелезненных кварцевых песчаников. Северо-восточнее, в разрезе разведочной канавы (см. рис. 1в, т. 4), этот интервал представлен рыхлыми, отмытыми от глины белыми песками (см. рис. 3б) с частым чередованием слабоволнистых, местами косоволнистых, тонких (до 0.05 мм) слоев. Несмотря на некоторые литологические отличия, во всех изученных разрезах в нижней части слоя 4 содержание глинистого материала заметно повышено. Мощность слоя 3–5 м.

Слой 5. Каолининовая линза (средняя, или линза-1, по [Иевлеев, 1972], практически полностью отрабатана), сложена жирной на ощупь глиной однородной светло-серой окраски (см. рис. 3в). При высыхании глина приобретает характерную горизонтальную плитчатую текстуру, отличную от текстуры глин других каолиновых линз. Максимальная мощность линзы-1 наблюдается в ее центральной части (до 6 м), на флангах уменьшается до 0.2–0.4 м. Протяженность линзы по латерали, по наблюдениям в карьере, составляет около 400–500 м. В керне изученных нами сква-

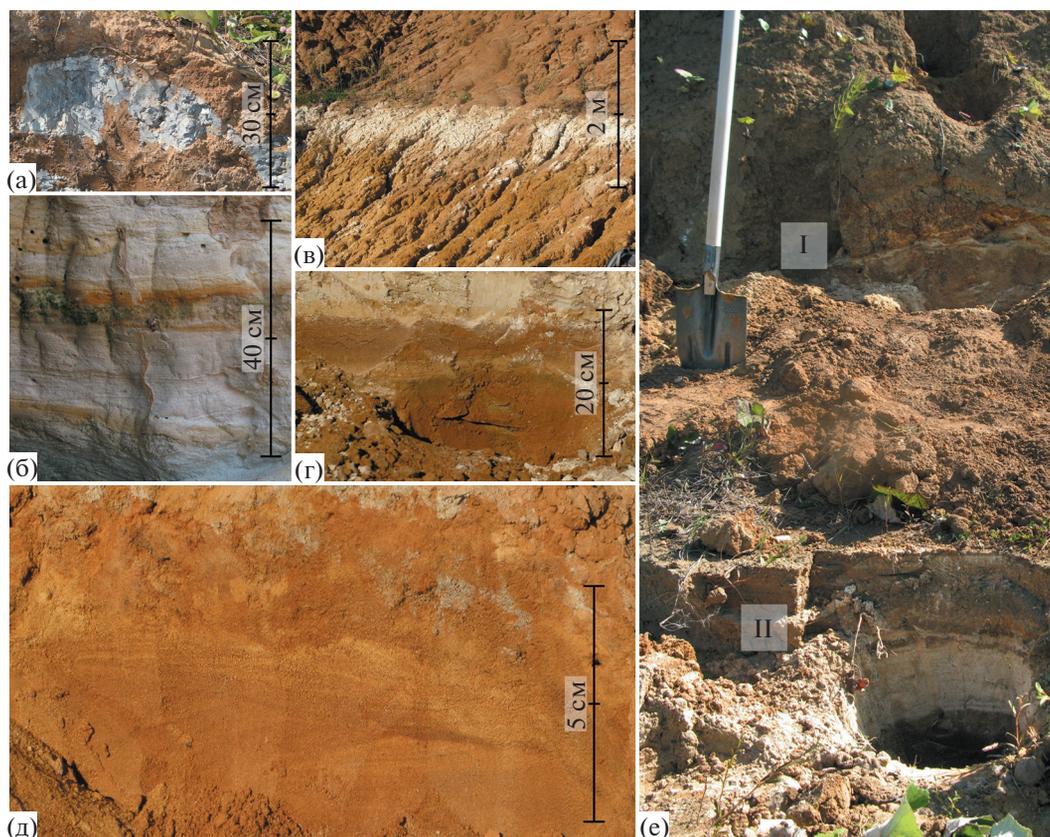


Рис. 3. Текстуальные особенности отложений Шулеповского месторождения.

а – верхняя каолиновая линза (точка наблюдения 3а, см. рис. 1в); б – тонкое горизонтальное переслаивание белых кварцевых и железненных песков (точка наблюдения 4, см. рис. 1в); в – линза-1 (точка наблюдения 4, см. рис. 1в); г – контакт каолиновой линзы-1 и подстилающей бурой глины (точка наблюдения 2, см. рис. 1в); д – косослоистые пески, залегающие ниже линзы-1 (точка наблюдения 2, см. рис. 1в); е – переслаивание белых кварцевых песков и песков буро-коричневых глинистых (I – тонкослоистая зона, II – грубослоистая зона, точка наблюдения 3а, см. рис. 1в).

жин линза-1 отсутствует и замещается железненными глинистыми песками, такими же, как в слое 4, включающими многочисленные часто расположенные мелкие (до 10–15 см) каолиновые линзы.

Петрографические наблюдения позволяют определить волнисто-слоистую микротекстуру (рис. 4), образованную чередованием плотных мономинеральных каолиновых агрегатов и каолиновых агрегатов, обогащенных обломочным материалом. Редко обнаруживаются зерна плагиоклазов, которые замещены агрегатами гидрослюд вдоль направлению двойникования, а по краям обросли каолином. В верхней части линзы толщина чередующихся слоев колеблется от 0.01 до 0.05 мм (см. рис. 4а), а в нижней – от 0.2 до 0.6 мм (см. рис. 4б). В шлифах устанавливается примесь гидрослюды, гидрогетита и рассеянного органического вещества.

Сверху и снизу каолиновая линза отделена от вмещающих пород маломощными (0.1 м) прослоями (оболочками) темно-бурой глины (см. рис. 3г).

Слой 6. Пески, варьирующие от рыхлых белых до железненных светло-бурых с примесью глинистого материала. Наблюдается отчетливая горизонтальная слоистость. Слоистость обусловлена неравномерным распределением глинистого и песчаного материала, в разрезе чередуются отсортированные песчаные слойки и слойки железненного глинистого песка. Непосредственно под линзой-1 в точке наблюдения 2 (см. рис. 1) слой представлен чередованием косослоистых пачек глинистого песка (см. рис. 3д), имеющие разные углы падения и направления простираения. По характеру слоистости слой 6 подразделяется на две пачки (см. рис. 3е): в верхней – частое переслаивание, в нижней – грубое; разделяются пачки прослоем с железистыми пизолитами, который хорошо прослеживается в пределах карьера. Пачка с тонким переслаиванием песков характеризуется примесью светлых слюд в некоторых прослоях песков; отмечаются также тонкие прослойки песков с обломками (до 0.1 м) песчаников и известняков. Эта пачка обогащена скоплениями органического торфоподобного материала. Слоистость горизонтальная, иногда отмечаются ве-

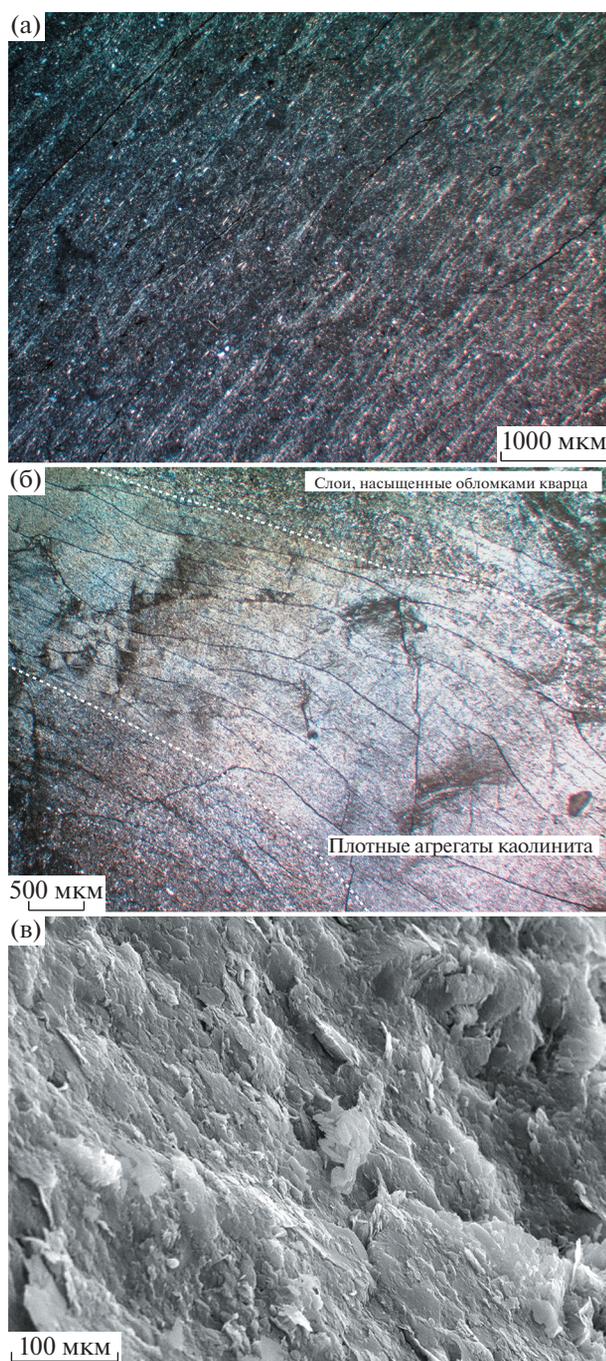


Рис. 4. Микротекстуры огнеупорных глин линзы-1. а – тонколаминарная текстура, образованная чередованием пленочных каолинитовых агрегатов и зон, сложенных хаотично ориентированными чешуйками гидрослюд и гидроокислами железа, верхняя часть линзы-1 (фотография шлифа в скрещенных николях, обр. Б6-6); б – чередование тонких слабоволнистых слоев, образованных плотным мономинеральным агрегатом каолинита и каолинитовых зон, обогащенных обломочными зернами кварца; нижняя часть линзы-1 (фотография шлифа в скрещенных николях, обр. Б6-2); в – пленочный агрегат каолинита, микрофотография в СЭМ (обр. Б6-6).

рообразные врезы вышележащих слоев в нижележащие.

Следует отметить, что верхняя тонкослоистая пачка песков описана в разрезе 3а (см. рис. 1), а в разрезе 3б она замещается однородным (неслоистым) глинистым песком. Мощность слоя 6.4–6.5 м.

Слой 7. Каолинитовая линза (нижняя линза, или линза-2, по [Иевлеев, 1972]), сложена жирным на ощупь глинистым материалом однородной светло-серой окраски и отличается от вышележащих линз присутствием гнездовидных включений (диаметром до 1 см) темного органического материала. Протяженность линзы по латерали определена при изучении керн скважин и составляет около 300–450 м. Подробно строение линзы-2 рассмотрено в статье [Коршунов, Богуславский, 2021]. Мощность линзы 4.5 м.

Между каолинитовой линзой и нижележащими отложениями граница резкая субгоризонтальная.

Слой 8. Пески, варьирующие от рыхлых, ожелезненных, светло-бурых до уплотненных, значительно более глинистых темно-бурых. Текстура горизонтально-слоистая, образована переслаиванием светло-бурых и темно-бурых песков, мощность слоев 0.1–0.3 м. Видимая мощность слоя 0.3 м.

Нижележащие отложения не вскрываются ни в разведочных скважинах, ни в бортах изученного карьера, однако по данным фондовой литературы¹, переслаивающиеся глины, пески и суглинки (слой 8) имеют мощность 10–12 м, и под ними залегает 4-я (самая нижняя) каолинитовая линза. Эта линза была вскрыта только одной скважиной и не была полностью пройдена, поэтому ее морфология и мощность не известны. Приведенные данные были получены при поисково-разведочном бурении на строительные материалы в Рязанской области в 1969–1972 гг.

Рентгено-дифракционные исследования

Дифрактограммы были получены для образцов из верхней, средней и нижней частей линзы-2. Помимо этого был изучен минеральный состав глинистой фракции вмещающих песков и фланговых зон линзы-2. Всего было изучено 12 образцов, часть которых анализировалась как в ориентированных, так и в неориентированных порошковых препаратах.

Во всех проанализированных ориентированных препаратах заметно доминирует каолинит (рис. 5). На дифрактограммах ему соответствуют узкие интенсивные пики 7.196 и 3.576 Å, которые не изменяются при насыщении этиленгликолем и исчезают после прокаливания препарата до температуры 550°C (см. рис. 5а, б, в). В образцах огнеупорных глин линзы-2 присутствует примесь разбухающего трудно диагностируемого глинистого минерала. Этому минералу соответствуют отражения 15.1 и 10.05 Å, которые при насыще-

нии препарата этиленгликолем смещаются до 16.5 и 14.4 Å соответственно (см. рис. 5а). Компьютерное моделирование дифракционных картин показало, что состав образцов наиболее близко соответствует смеси каолинита и смешанослойного смектит-вермикулита. Последний фактически является смектитовым минералом, в котором неоднородные по заряду смектитовые (низкозарядные) слои (А) и вермикулитоподобные (высокозарядные) слои (В) по-разному разбухают при насыщении этиленгликолем. Эти разные слои в установленном смектитовом минерале встречаются с одинаковой вероятностью ($W(A) : W(B) = 0.5 : 0.5$), а их чередование происходит с тенденцией к сегрегации ($P(AA) = P(BB) = 0.8$ [Дриц, Сахаров, 1976]). Это означает, что в частицах смешанослойного минерала чередуются “блоки” разной толщины, составленные из слоев А или В.

В препаратах глинистой фракции из вмещающих песков и суглинков содержание каолинита значительно меньше, а в качестве примеси присутствуют смектит и слюда. (см. рис. 5б).

Таким образом, изученные образцы подразделяются на две группы, которые различаются по минеральному составу: 1-я группа – образцы каолиновой линзы, 2-я группа – образцы глинистого материала вмещающих песков. Общими для обеих является доминирование каолинита. Различия обусловлены содержанием каолинита: >95% в линзах и 40–60% в глинистой фракции вмещающих пород), а также примесью, которая в каолиновых линзах представлена галлуазитом и смешанослойным смектит-вермикулитом, а во вмещающих суглинках и глинистых песках – смектитом и слюдой.

Для определения примеси не глинистых минералов в изученных породах, а также для уточнения диагностики глинистых минералов и выяснения их структурных особенностей были проанализированы дифрактограммы неориентированных препаратов. Порошкограммы были получены для образцов из верхней, средней и нижней частей линзы-2. По минеральному составу образцы из верхней и средней частей линзы практически мономинеральные – каолиновые, и только в одном образце обнаружена незначительная примесь рутила. Порошкограммы образцов из нижней части линзы демонстрируют значительную (до 5%) примесь кварца, которому соответствует отражение 3.351 Å (рис. 6а, б).

Определение степени упорядоченности каолинита

На всех порошкограммах исследованных каолинов линзы-2 (см. рис. 4а) расчеты отношения суммы интенсивностей отражений 110 и 111 к интенсивности отражения 020 (то есть $HInd$) показали близкие значения, колеблющиеся около 0.7, что подтверждает достаточно высокую степень упорядоченности каолинов Шулеповского ме-

сторождения. Данные расчетов представлены в табл. 1.

В работе М. Сильвы с коллегами [Silva et al., 2017] показано, что при разрушении алюмосодержащих силикатов в корах выветривания формируется каолинит с низким значением $HInd$. Высокие $HInd$ характерны для процессов новообразования каолинита в однородных и стабильных условиях. Отмечено, что чем дольше протекают и являются стабильными процессы образования каолинита, тем выше $HInd$. Исходя из того, что полученные нами значения $HInd$ приближаются к высокоупорядоченным каолинитам, можно сделать вывод о перекристаллизации привнесенного терригенного каолинита или о его новообразовании из материала разрушенных алюмосиликатов.

Оптическая спектрометрия и определение примеси галлуазита

Оптическая спектрометрия в диапазоне UV-VIS-NIR является мощным инструментом изучения глинистых минералов, использование которого вместе с классическими методами позволяет изучать структурные особенности глинистых минералов в мономинеральных образцах, определять полуколичественно в природных смесях различные примеси, в том числе оксидов железа и органических компонентов, а в некоторых случаях присутствие воды (в породах, минеральный состав которых исключает наличие кристаллической воды [Madeira et al., 1995; Kaplan, Milliken, 2016; Mathian et al., 2018; Fang et al., 2018]). При исследовании образцов каолинов методами сканирующей микроскопии (СЭМ) [Коршунов, Богуславский, 2021] в них было установлено присутствие минерала, по морфологии (трубчатые кристаллы) напоминающего галлуазит. При малых содержаниях галлуазита (<1–3%) в каолиновых образцах, дифракционные спектры не позволяют диагностировать этот минерал из-за слабой интенсивности его пиков, тогда как UV-VIS-NIR спектрограммы чистых каолинов и каолинов с невысокой (<8–10%) примесью галлуазита отчетливо различаются [Crowley et al., 1988]. Нами получены результаты, демонстрирующие эффективность UV-VIS-NIR спектрометрии для диагностики примеси галлуазита в каолинитах при более низких ее содержаниях, чем указанные в работе [Crowley et al., 1988] (рис. 7а, б).

UV-VIS-NIR спектры были получены для образцов огнеупорных глин из верхней и нижней частей линзы-2 (всего 4 спектра). Присутствие галлуазита на спектрах определяется в диапазоне 1290–1450 нм, по вышеописанным изменениям в пределах триплета полос поглощения, характерного для чистых каолинов. Галлуазит обнаружен в каолинитах из верхней и нижней частей линзы. Судя по форме профилей спектров и изменению интенсивности полосы поглощений,

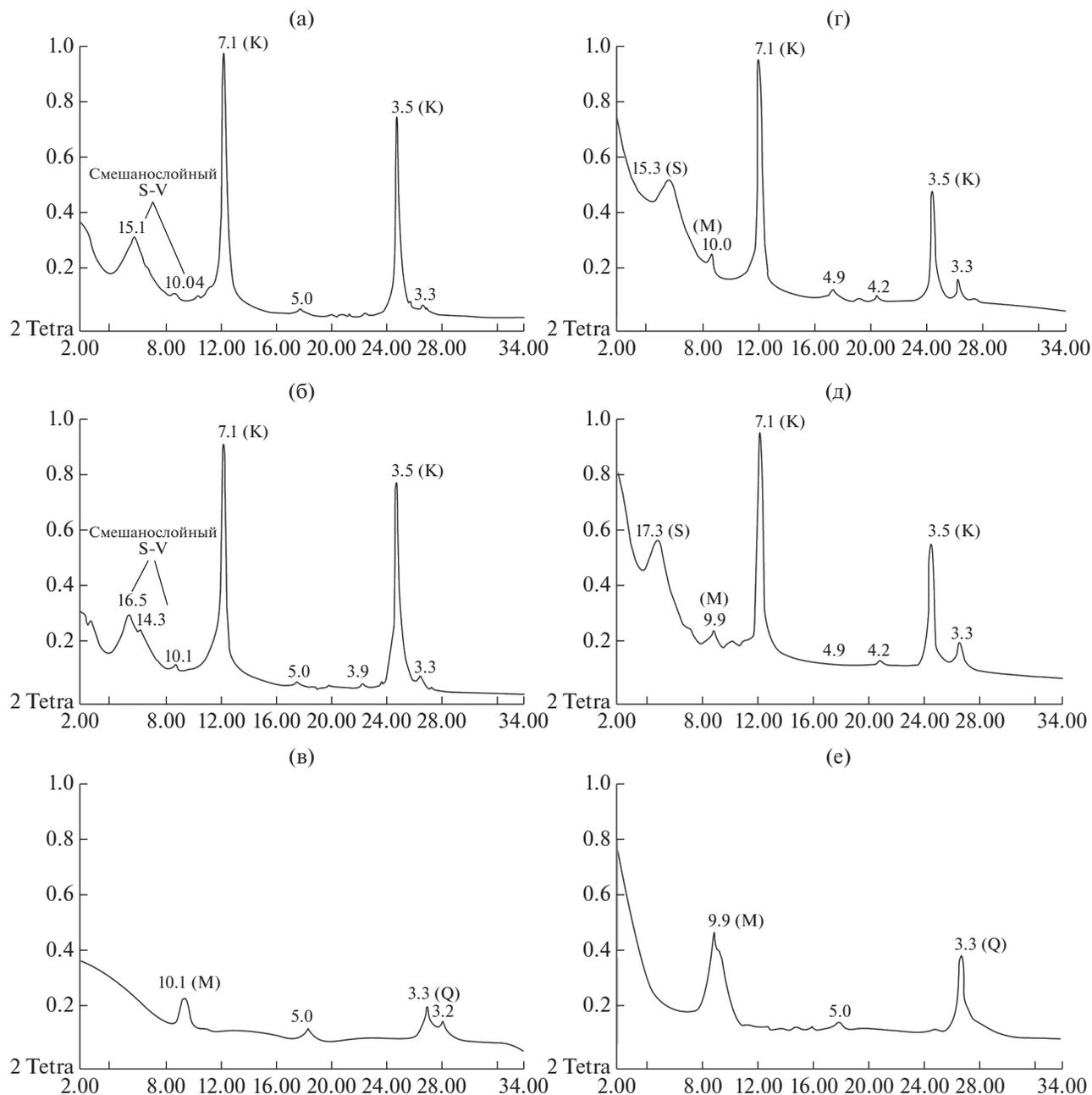


Рис. 5. Типичные дифрактограммы ориентированных препаратов (фракция разм. <0.002 мм) глин линзы-2 (а–в) и глинистого вещества вмещающих песков (е–д). а – обр. 9/17.4, воздушно-сухой; б – обр. 9/17.4, насыщенный этиленгликолем; в – обр. 9/17.4, прогретый до 550°; г – обр. 9/13.9, воздушно-сухой; д – обр. 9/13.9, насыщенный этиленгликолем; е – обр. 9/13.9, прогретый до 550°. Положение образцов в разрезе см. на рис. 2. К – каолинит; S – смектит; М – слюда; V – вермикулит; Q – кварц.

образцы каолинитовых глин отличаются по содержанию галлуазита (см. рис. 5б): в образцах из верхней части линзы его больше. В настоящее время получить количественную оценку пока не представляется возможным (вследствие отсутствия градуировочной шкалы, специально откалиброванной для данного геологического объекта), однако полученные данные могут быть ис-

пользованы для сравнения образцов с близким минеральным составом глинистой “матрицы”.

Особенности химического состава каолинитовых линз

Химический состав был изучен в образцах каолинитовых глин, отобранных из линзы-2. В них

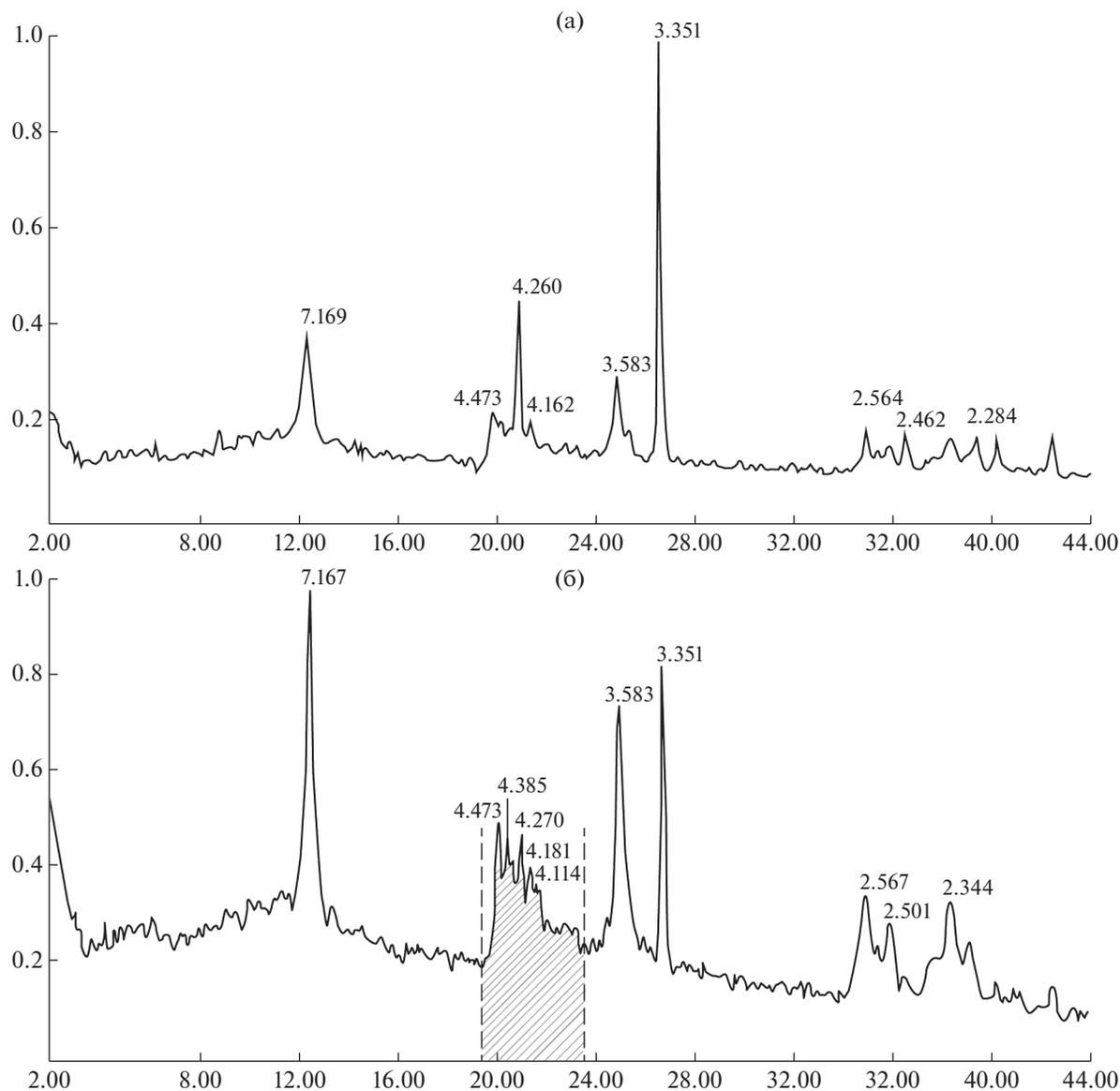


Рис. 6. Дифрактограммы неориентированных препаратов (порошков) глин линзы-2.

а – обр. 2/19.7 (нижняя часть линзы-2); б – обр. 10/15.8 (верхняя часть линзы-2). Косой штриховкой выделен участок дифрактограммы, использовавшийся для определения индекса Хинкли.

было установлено присутствие следующих компонентов: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , результаты определений приведены в табл. 1. Следует отметить, что каких-либо отчетливо выраженных закономерностей в распределении химических элементов в вертикальном или латеральном направлениях не наблюдается. В то же время выделяются anomalously высокие величины содержания элементов Fe, Ti и Ca в одном образце (обр. 6/15.9, см. табл. 1, рис. 2), отобранном из средней части линзы-2.

В табл. 1 также приведены количества S и $C_{\text{орг}}$ в каолиновых глинах, которые были определены методом пиролиза. Три образца (9/13.9; 9/17.4; 2/19.7, см. рис. 2), изученные методом пиролиза,

демонстрируют отсутствие серы и характеризуются очень низким содержанием органического углерода (<0.7%).

Во вмещающих породах наблюдается значительное понижение содержания Al_2O_3 и TiO_2 , по сравнению с огнеупорными глинами линзы-2, при значительном повышении SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO и K_2O (обр. P2/9 и P2/11).

ОБСУЖДЕНИЕ

Минеральный и химический состав огнеупорных глин и степень упорядоченности каолинита

Рентгено-дифракционный анализ показывает, что линза-2 характеризуется практически моно-

Таблица 1. Химический состав огнеупорных глин линзы-2 и значения индекса Хинкли (Hind)

№ обр.	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO%	MgO%	CaO%	Na ₂ O%	K ₂ O%	P ₂ O ₅ %	Сумма*	S%	C%	HInd
9/17.4	50.01	1.74	31.17	0.93	0.01	0.41	0.39	0.17	1.02	0.05	99.90	<0.01	0.44	0.67
2/19.7	48.88	1.63	32.66	0.88	0.01	0.26	0.29	0.06	0.86	0.04	99.80	<0.01	0.54	0.73
9/13.9	49.77	1.70	31.92	0.99	0.01	0.26	0.27	0.07	0.97	0.04	99.59	<0.01	0.32	0.65
6/14.6	52.12	5.34	21.58	1.76	0.03	0.11	1.15	0.13	2.48	0.80	99.85	<0.01		0.67
6/20.7	58.48	1.70	26.79	1.57	0.02	0.36	0.39	0.08	1.01	0.05	99.91	<0.01		
10/15.8	51.56	1.72	29.96	3.88	0.00	0.20	0.22	0.06	0.95	0.06	99.79	<0.01		
P2/9	63.17	0.81	19.27	4.88	<0.1	1.01	0.84	0.19	1.56	0.11	99.98			
P2/11	62.84	0.86	24.20	2.8	<0.1	0.55	0.61	0.13	1.32	0.08	99.99			

Примечание. *Сумма всех элементов с учетом потерь при прокаливании.

минеральным составом и сложена каолинитом. В качестве незначительной примеси присутствуют смешанослойный смектит-вермикулит, галлуазит и кварц. Все полученные дифрактограммы демонстрируют близкое сходство. Согласно данным UV-VIS-NIR спектрометрии, вверх по разрезу линзы-2 в каолиновых глинах несколько увеличивается количество примеси галлуазита.

Ассоциация глинистых минералов во вмещающих песках однородная; дифрактограммы глинистой фракции близкие. В ее составе доминирующим является каолинит, содержится довольно много смектита, и в качестве примеси присутствует слюда. В изученных разрезах Шулеповского месторождения наблюдается чередование мономинеральных каолиновых линз и песков, содержащих значительное количество каолинита в глинистой фракции, таким образом, поступающий в пределы изученной территории обломочный материал характеризовался повышенным фоновым содержанием каолинита.

Распределение химических элементов в разрезе месторождения не показывает каких-либо значимых вариаций содержания элементов, однако, по данным фондовой литературы [Шеховцова, 2019], величина отношения Al/Si уменьшается вблизи подошвы и кровли линзы-2, что обусловлено увеличением количества обломочного кварца в краевых частях линзы. Как было показано нами ранее [Коршунов, Богуславский, 2021], зональное строение линзы связано с текстурно-структурными особенностями отложений, слагающих линзу: присутствием примеси кварца в нижней и верхней частях линзы и различным содержанием примеси галлуазита. Вмещающие породы резко отличаются от каолиновых линз по химическому составу. В них заметно более высокое содержание Si, Fe, Mg, Ca, K, Na, и пониженное Ti и Al.

Каолинит линзы-2 характеризуется высокими значениями HInd во всех участках линзы, а на микрофотографиях СЭМ отчетливо видны хорошо образованные, без признаков разрушения гексагоны, вермикулы (агрегаты полисинтетических двойников) и пленки каолинита, а также трубчатые кристаллы галлуазита. И только не-

большая часть каолиновых частиц имеет окатанный или обломанный облик.

Высокий HInd интерпретируется по-разному. Некоторые исследователи считают, что высокие значения этого индекса указывают на быстрый рост кристаллов в условиях окислительной среды [Oyebanjo et al., 2018], другие – что стабильные условия во время роста кристаллов приводят к подобным высоким показателям, а процессы, протекающие в корах выветривания, наоборот, к низким [Silva et al., 2017]. В работе Е.Ю. Сидоровой и Л.Н. Ситдиковой [2020] показано, что при образовании каолинита в корах выветривания его структура становится более упорядоченной со временем, когда у нее есть возможность “дозреть”, то есть HInd зависит не только от условий, но и от продолжительности протекания процессов минералообразования. Высокие и практически одинаковые значения HInd, определенные в образцах каолинитов Шулеповского месторождения, по-видимому, можно связывать с непрерывностью процесса минералообразования и одинаковыми условиями образования всех установленных на месторождении каолиновых линз. Вероятно, привнесенный обломочный каолинит длительно “дозревал”. Перекристаллизация происходила в одинаковых условиях, а интенсивность процессов была высока. HInd можно использовать и как показатель промышленной ценности каолинита. В разных сферах применения каолинита необходимы различные по степени совершенства типы каолинитов.

Обстановки осадконакопления

В результате описания керна, изучения разрезов в карьере и в разведочной канаве была детально исследована территория площадью около 1.5 км² (длиной 1 км в З-В и шириной 500 м в С-Ю направлениях).

Строение изученного разреза является близким схеме распределения аллювиального материала в пойменной системе по Н.М. Страхову [1960], который относит к русловым зонам палеорек наиболее грубозернистые отложения (скопления гравия, галечники, крупно- и среднезернистые пески). В разрезах прирусловых отмелей и

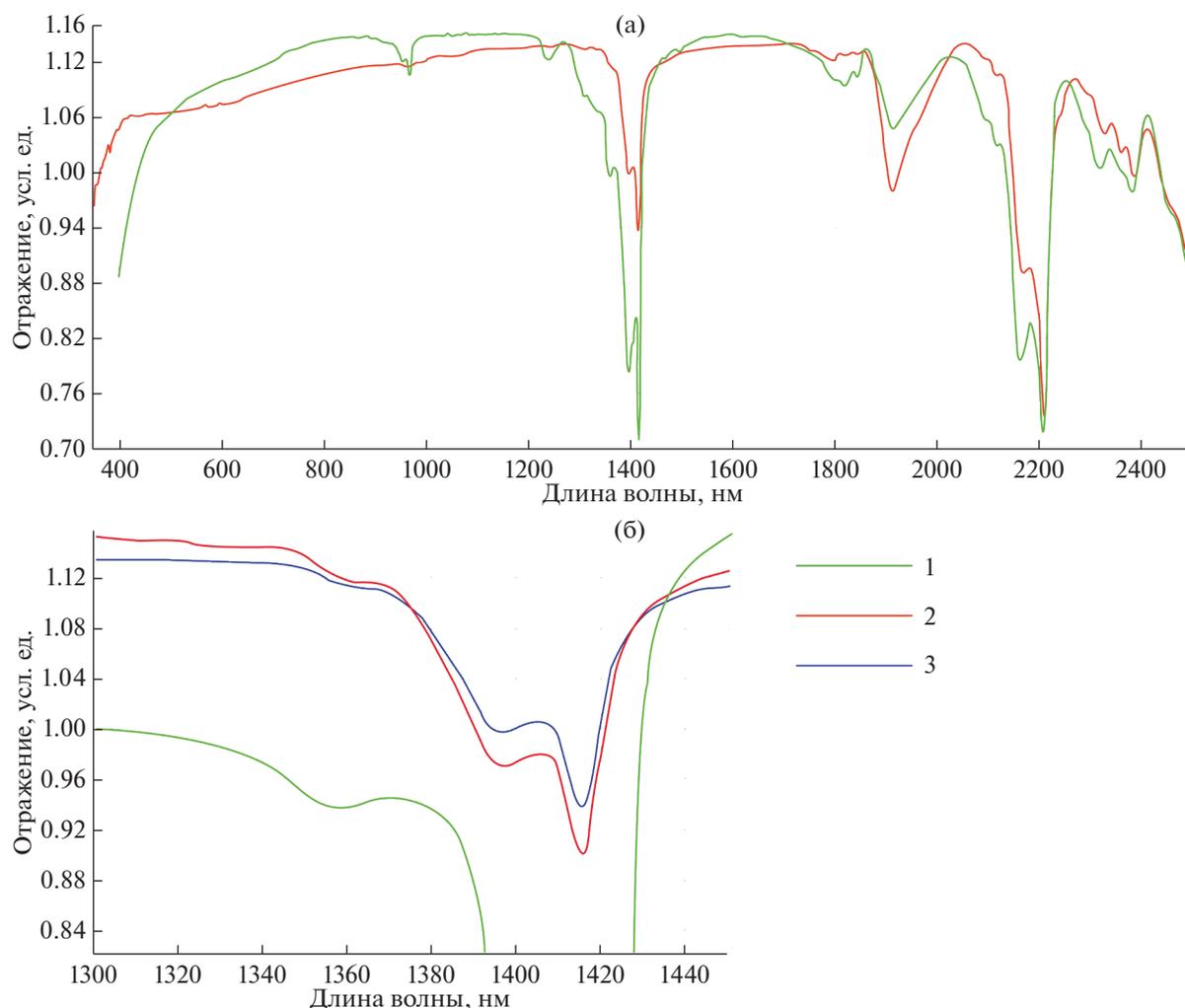


Рис. 7. UV-VIS-NIR спектры образцов каолиновых глин линзы-2 Шулеповского месторождения. На графиках удален континуум.

а – полный спектр; б – диапазон 1300–1450 нм.

1 – Эталон “чистого” каолинита; 2 – обр. 2/19.7; 3 – обр. 10/15.8.

русловых валов появляются мелкозернистые пески, а также примесь алевритового материала. Мелкозернистые пески, алевриты и глинистые осадки накапливаются в старицах и в пойменных озерах, в гидродинамически спокойных условиях, вплоть до застойных. Разрез Шулеповского месторождения показывает, что отложения в восточном борту карьера (см. рис. 1, т. 3) наиболее близки к пойменным фациям речной системы. Характер переслаивания песков (от тонкого до грубого) отражает циклические изменения гидродинамического режима и колебания гранулометрического состава обломочного материала, а различное количество глинистой фракции может указывать на степень удаления от русла. В отложениях иногда встречаются гнезда органического материала, представленного углистым веществом с каймой гидроокислов железа, что также свидетельствует в пользу накопления осадков в пой-

менной зоне. Можно предположить, что меандрирующее русло палеореки в самой крутой части поворота постепенно сформировало промоину, в которой мог откладываться наиболее тонкозернистый материал. Меандр постепенно отделялся от основного русла в виде старицы. В дальнейшем на месте старицы оставалось озеро. Во время речных паводков некоторое количество воды, вероятно, поступало в такое озеро, обеспечивая поступление тонкозернистого терригенного материала.

Г.Э. Рейнек и И.Б. Сингх [1981] подразделяют аллювий зрелых рек на несколько составных частей: отложения кос, отложения перекаатов, отложения естественных прирусловых валов, отложения расщелин, отложения заполненных русел (стариц) и отложения паводковых площадей. Для большинства перечисленных типов осадков характерна косая слоистость, знаки мелкой и круп-

ной ряби течения. Горизонтальная слоистость доминирует только в отложениях стариц и русел. В отложениях бортов изученного карьера знаки ряби нами не встречены. Косая и пологая волнистая слоистость обнаруживаются локально (слой 4, см. рис. 1в, т. 4), а характер такого переслаивания прослеживается на расстояние не более 10 м. В шлифах микротекстуры преимущественно тонкослоистые (0.01–0.3 мм каждый отдельный слой), часто с волнистыми границами, местами с признаками взмучивания. На основании всех этих признаков, изученные отложения можно отнести к отложениям пойменной и старичной частей речной системы.

Возможные источники обломочного каолинита и механизмы образования аутигенного каолинита в линзах Шулеповского месторождения

Дж. Милло [1968] показал, что каолинит формируется в условиях гумидного климата, а слюды в результате гипергенного разрушения и при активном дренаже пород, способствующем выносу большинства катионов, способны переходить в каолинит, характеризующийся относительно простым химическим составом. Д.Д. Котельниковым и было показано, что слюды в гумидном климате при гидролизе переходят в смектит и вермикулит, а при продолжении процесса гидролиза – в каолинит, иногда в смеси с галлуазитом [Котельников, Зинчук, 2008]. Новообразование вермикул каолинита в условиях гумидного климата происходит в кислой среде [Милло, 1968; Вассоевич и др., 1983]. Хотя роль биогенных, в частности, бактериальных процессов в разложении неустойчивых минералов и образовании каолинита в гумидном климате высока [Keller, 1953; Бортников и др., 2016], содержание $C_{орг}$ в исследованных нами каолиновых линзах слишком низкое (см. табл. 1) для того, чтобы считать биогенные процессы преобладающими. Однако следует отметить, что в жарком гумидном климате при интенсивном гидролизе органический материал может не сохраняться вследствие его интенсивного окисления [Chamley, 1989].

Наиболее важными для наших исследований являются вопросы, связанные с источником обогащенного каолинитом обломочного материала и механизмами новообразования каолинита. Исследователями географически близко расположенного Латненского каолинового месторождения предлагается следующая модель [Бортников и др., 2013, 2016].

В пределах Воронежской антеклизы в позднедевонское время происходил размыв девонской коры выветривания, формировавшейся на обширной территории юга Воронежской области, севера Ростовской и частично северо-восточной части Волгоградской области. Процесс перемыывания материала кор выветривания реками привел к формированию мамонской толщи верхнего дево-

на (D_3mm), которая широко распространена, и ее обнажения повсеместно отмечаются в пределах Воронежской антеклизы. Отложения мамонской толщи представлены кварцевыми песками, глинистыми каолиновыми песками, песчаниками и линзами каолиновых глин, которые отнесены к аллювиальным и не расчлененным пролювиально-делювиальным фациям [Савко и др., 2018]. Позднее, в аптское время, эти глинистые отложения в результате активного размыва реками были переотложены значительно севернее. В депрессивных формах рельефа дна рек откладывался наиболее тонкозернистый обломочный материал, и накапливались донные отложения, обогащенные каолинитом. За береговым валом, в старицах, во время паводков также откладывался преимущественно глинистый материал. В местах окончательной аккумуляции, главным образом в заболоченных участках, при участии бактериальных процессов и воздействии органических кислот происходили разрушение прочих силикатов и перекристаллизация обломочного каолинита. Огнеупорные глины Латненского месторождения, образованного в результате переотложения каолинита верхнедевонской мамонской толщи в аптское время и его перекристаллизации, содержат значительное количество других глинистых, а также не глинистых минералов (в лучших сортах добываемой глины содержание каолинита не превышает 80–85%) [Бортников и др., 2013, 2016].

Такую модель можно в первом приближении распространить и на Шулеповское месторождение.

Как было показано выше, в пределах территории Шулеповского месторождения происходил постоянный привнос обломочного каолинита. В старичных озерах во время паводков откладывался наиболее тонкодисперсный каолинит, и происходила его перекристаллизация. В результате химической дегградации глинистого материала другого состава (слюд, смектита) формировались аутигенный каолинит и смешанослойный смектит-вермикулит. Следы разрушения зерен плагиоклаза, которые мы наблюдали в шлифах, подтверждают эти процессы. В шлифах видно, что внутренняя зона в обломочных зернах плагиоклазов замещается гидрослюдами (иллитом), а по краям они обрастают каолинитом.

Вопрос об источниках обломочного каолинита и обстановках его преобразования тесно связан с выяснением возраста исследованных нами каолиновых линз и вмещающих отложений.

Как уже было сказано, возраст исследованных отложений ранее был определен как готеривальбский методом литологического сопоставления, по сходству с отложениями, вскрываемыми в опорной скважине в окрестностях г. Скопина. В каолиновых линзах и вмещающих песках нами не было обнаружено никаких палеонтологических остатков кроме спор плейстоценовых высших растений, установленных в верхнем, подпочвенном слое (см. рис. 2, сл. 2).

Для оценки вероятного возраста Шулеповского месторождения необходимо рассмотреть геологическое строение прилегающей территории и оценить, для отложений какого возраста, представленных на исследуемой территории, характерны аллювиальные русловые и старичные фации, насыщенные каолинитом.

Наиболее древние породы обнажаются в бортах р. Дон в южной части Милославского района. На дневную поверхность выходят верхнедевонские доломиты и известняки с прослоями песчаников и глин. В них отмечаются находки замковых брахиопод [Родионова и др., 1995]. Выше с несогласием залегают нижнекарбоновые турнейские отложения, представленные морскими фациями купавнинской свиты (C_{1kp}), малеевского (C_{1ml}) и упинского (C_{1up}) горизонтов; их выходы известны по обнажениям берегов рек Рановы и Дона. Эти отложения представлены глинами, алевролитами и известняками [Махлина и др., 1993].

Нижнекарбоновые отложения визейского яруса залегают на нижележащих с незначительным размывом, они вскрыты многочисленными карьерами и скважинами на территории южной части Рязанской области и северной части Липецкой. Среди них выделяется бобриковский угленосный горизонт (C_{1bb}) и каолиноносная липкинская толща (C_{1lp}). У г. Скопина (в 25 км к северу) в керне скважин бобриковский горизонт имеет мощность от 50 до 70 м [Викентьев, Кайлачаков, 2020] и сложен переслаивающимися глинами, песками и алевролитами. В бобриковском горизонте присутствуют мощные пласты углей, известны каолиновые линзы. В строении бобриковского горизонта М.Х. Махлиной [1993] отмечались речные, озерные и болотные фации. Липкинская каолиноносная толща развита по периферии Подмосковского угольного бассейна, и ее точное стратиграфическое положение не известно. По мнению В.П. Масленникова [1981], она может являться продуктом гипергенных изменений бобриковского горизонта. Рядом с г. Тула, в д. Липки описан опорный разрез липкинской толщи, где в обнажении наблюдается 4 галлуазит-аллофановых линзы. Мощность толщи не превышает 14 м.

Вышележащие карбоновые породы, в целом характерные для южной части московской синеклизы, на территории Милославского района не известны. Известняки алексинского горизонта (C_{1al}) выклиниваются севернее г. Скопина. Граница распространения более поздних карбоновых отложений уходит еще дальше на север [Махлина и др., 1993].

Юрские отложения в пределах южной части Рязанской области развиты в основном в виде маломощных останцов и относятся к морским образованиям келловейского яруса [Кузьмин и др., 2015].

На территории Милославского района А.Н. Кузьминым аптские отложения подразделяются на ворохбинскую (K_{1vth}), волгушинскую (K_{1vlg}) и сасовскую (K_{1ss}) свиты, которые несогласно залегают на карбоновых породах (в редких случаях на юрских) и представлены глинистыми алевролитами и кварцевыми песками [Кузьмин и др., 2015]. По данным А.Г. Олферьева [1986], аптский ярус на территории Рязанской области сложен континентальными отложениями с большим количеством спор папоротников. Верхнемеловые породы в пределах Рязанской области не известны. На меловых породах несогласно залегают неогеновые отложения.

Неогеновые толщи имеют сложное геологическое строение; они выполняют структуру развитой палеоречной сети Окско-Донской низменности, и отдельные “рукава”, врезанные в отложения мелового, карбонового, а иногда и девонского возраста, имеют протяженность в сотни километров при относительной ширине от 2 до 10 км [Корчуганова и др., 2012]. Для территории Рязанской и Липецкой областей в миоценовое время были характерны продолжительные извилистые лиманы, которые заполнялись кварц-глауконитовыми песками, алевролитами и глинами. Повсеместно отмечаются находки диатомей. Отложения лиманов по мощности достигают 15 м [Иосифова, 1971; Холмовой, 1974]. Нижне-среднеплиоценовые отложения усманской ($N_2^{1-2}us$) и кривоборской (N_2^3kr) свит характеризуются пойменными, озерными и старичными фациями. Сложены они кварцевыми песками с примесью слюд, наблюдаются гальки железистых песчаников; отмечаются линзы жирных глин, со значительной долей каолинита. Суммарная мощность усманской и кривоборской свит – 45 м [Фурсико-ва, 1984].

Присутствие аллювиальных пойменных и старичных фаций показано для нижнекарбонового бобриковского горизонта и позднеогеновых отложений. Каолиновые линзы наблюдаются в нижнекарбоновой липкинской толще, а также в палеоценовых усманской и кривоборской свитах. Высотные отметки кровли бобриковского горизонта рядом с г. Скопин находятся на уровне 150 м, перекрывается он неоген-четвертичными отложениями [Карась и др., 2017; Викентьев, Кайлачаков, 2020]. Поверхность Шулеповского месторождения находится на высотной отметке 200–205 м, а самая нижняя каолиновая линза залегает на глубине 185 м, что, несомненно, относит месторождение к более позднему времени образования, чем раннекарбоновое. Наиболее вероятным возрастом песчано-глинистой толщи Шулеповского месторождения и заключенных в ней каолиновых линз является плиоценовое время.

Одним из возможных источников материала, необходимого для формирования аутигенного каолинита наряду с обломочным каолинитом,

могут служить продукты перемыва карбонатов. В южной части Рязанской области широко развиты известняки девонского и каменноугольного возраста [Урусбиева, Боеслав, 1963], их выходы прослеживаются в верховьях р. Дон, а также севернее исследуемой территории. Сообщается о многочисленных находках аутигенных калиевых полевых шпатов в карбонатных и терригенных породах карбонового времени центральной и южной частей Московской синеклизы, в некоторых случаях до 10 об. % в пробе [Яшунский и др., 2020]. Ю.В. Яшунским с коллегами показано, что размеры новообразованных полевых шпатов небольшие, до 0.1 мм. При размывании таких пород и последующей транспортировке материала, калиевой полевой шпат будет перетираться и может оказаться в тонкой фракции. В дальнейшем он может быть отложен вместе с глинистыми частичками в условиях старичных озер. Калиевый полевой шпат является неустойчивым минералом, и при низких рН его разрушение могло бы привести к формированию каолинита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате детального изучения Шулеповского месторождения установлена его связь с аллювиальными фациями, что может объяснить образование скоплений аутигенного каолинита. Однотипность процессов формирования аутигенного каолинита в каждой из огнеупорных линз доказана с помощью индекса Хинкли (Hind), значения которого одинаково высоки в различных участках линзы-2 и линзы-1. Определен минеральный состав огнеупорных глин линзы-2 месторождения (каолинит, смешанослойный смектит-вермикулит, галлуазит и тонкодисперсный кварц) и глинистой фракции вмещающих глинистых песков (каолинит, смектит, слюды и тонкодисперсный кварц). Новые палинологические данные и результаты литолого-фациального анализа позволяют усомниться в корректности предыдущей оценки времени формирования каолинитовых линз Шулеповского месторождения и раннемеловом возрасте вмещающей глинисто-песчаной толщи.

Можно предложить следующую модель образования линз высококаолинитовых огнеупорных глин Шулеповского месторождения:

1. Меандр реки сформировал промоину, старое русло изолировалось от основного потока реки с образованием старицы. Во время паводков происходило поступление тонкодисперсного материала в сформировавшийся старичный водоем. В результате разложения накопленного в осадке органического вещества, в условиях слабой проточности, рН воды изолированного старичного водоема постепенно понижался.

2. Значительная часть тонкодисперсного материала, поступающего в старицу, была представлена каолинитом, отдельные чешуйки каолинита

послужили впоследствии (уже при образовании аутигенного каолинита) центрами кристаллизации. Помимо обломочного каолинита, в глинистой фракции, вероятно, содержались смектиты и слюды, а также обломки калиевых полевых шпатов и плагиоклазов, которые также могли разрушаться в кислой среде старичного водоема с образованием аутигенного каолинита.

3. Перекристаллизация аллотигенного обломочного каолинита происходила в спокойных условиях в замкнутом или полузамкнутом водоеме при периодическом поступлении в него новых порций тонкого глинистого материала. Можно предполагать, что процесс перекристаллизации был довольно интенсивным за счет влияния низких значений рН. Это приводило к формированию микрослоистых агрегатов каолинита. Смектит, вероятно, разрушался по пути, описанному Д.Д. Котельниковым [2008], он переходил в каолинит с галлуазитом через вермикулит. Свидетельством подобного разрушения являются новообразованные кристаллы галлуазита на поверхности пленочных агрегатов каолинита, а также наличие смешанослойного смектит-вермикулита в линзах Шулеповского месторождения.

4. Вышеописанная модель реализовалась при отделении меандров от основного русла реки и формировании всех четырех каолинитовых линз изученного месторождения.

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 спекаемости глин Шулеповского месторождения // Изв. ТулГУ. 2014. № 1. С. 89–98.
- Берхин С.И., Викулова Н.Ф., Звягин Б.Б. и др.* Принципы изучения тонкодисперсных минералов // Методы изучения осадочных пород. Т. 1 / Под ред. Н.М. Страхова. М.: Государственное научно-техническое издательство, 1957. 380–457 с.
- Бортников Н.С., Новиков В.М., Савко А.Д. и др.* Структурно-морфологические особенности каолинита различных стадий литогенеза глинистых пород (на примере Воронежской антеклизы) // Литология и полез. ископаемые. 2013. № 5. С. 426–440.
- 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.
- Вассоевич В.Л., Логвиненко Н.В., Марченко В.И.* Справочник по литологии. М.: Недра, 1983. 509 с.
- Викентьев И.В., Кайлачаков П.Э.* Уникальное месторождение рения в угленосных песках карбона Русской плиты. Сообщение 1. Геологическое строение // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 3. С. 209–226.
- Волкова Т.П., Агаркова Н.Г., Донченко Э.В. и др.* Генетические особенности месторождений огнеупорных

- глин Донецкой области // Труды РАНИМИ. 2017. № 3(18). С. 137–153.
- Горбачев Б.Ф., Васянов Г.П., Красникова Е.В. Каолины Орского Зауралья – Сырьевая база для формирования в Приволжском федеральном округе специализированного горнопромышленного комплекса // Георесурсы. 2015. № 63. С. 25–32.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.
- Иосифова Ю.И. Палеогеновая и неогеновая система // Геология СССР. Т. 4 / Ред. А.В. Сидоренко. М.: Недра, 1971. С. 458–489.
- Карась С.А., Кременецкий А.А., Орлов С.Ю. и др. Новый геолого-промышленный тип гидрогенных месторождений рения // Разведка и охрана недр. 2017. № 8. С. 20–26.
- Коростелов В.А. Огнеупорная глина Шулеповского месторождения // Новые огнеупоры. 2006. № 1. С. 22–26.
- Корчуганова Н.И., Соколов С.А., Загубный Д.Г. Геологическое строение и современная структура Окско-Донского прогиба // Известия вузов. Геология и разведка. 2012. № 1. С. 3–10.
- Коришунов Д.М., Богуславский М.А. Минеральный состав и морфологические особенности каолинита керамических глин Шулеповского месторождения (Рязанская область, центральная часть Европейской России) // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 2. С. 184–190.
- Котельников Д.Д., Зинчук Н.Н. Сравнительный анализ эволюции глинистых минералов в условиях гумидного и аридного литогенеза // Геология и геофизика. 2008. № 10. С. 965–977.
- Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. М.: Недра, 1986. 247 с.
- Кузьмин А.Н., Кириков В.П., Лукьянова Н.В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Центрально-Европейская. Лист N-37 – Москва. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015. С. 464.
- Масленников В.П. Закономерности изменения состава и строения угленосной толщи южного крыла Подмосквовского бассейна / Автореф. дисс... канд. геол.-мин. наук. М., 1981. 16 с.
- Махлина М.Х., Вдовенко М.В., Алексеев А.С. и др. Нижний карбон Московской синеклизы и Воронежской антеклизы. М.: Наука, 1993. 221 с.
- Милло Ж. Геология глин (выветривание, седиментология, геохимия) / Под ред. А.Г. Коссовской. Л.: Недра, 1968. 361 с.
- Новиков И.А. Батские коры выветривания Московской области. М.: Реал Тайм, 2011. 56 с.
- Олферьев А.Г. Новые данные о геологическом строении нижнемеловых отложений Подмосковья. Геология и полезные ископаемые центральных районов Восточно-Европейской платформы. М.: Наука, 1986. С. 44–55.
- Разумова В.Н. Коры выветривания латеритного и каолинового типа основных пород // Труды ГИН АН СССР. Вып. 174. М.: Наука, 1967. 133 с.
- Рейнек Г.Э., Сингх И.Б. Обстановки терригенных осадконакоплений. М.: Недра, 1981. 439 с.
- Ремезова Е.А., Кузьманенко И.Л. Модели распределения каолинов Глуховецкого месторождения (Украина) по качественным показателям // Георесурсы. 2013. № 55. С. 16–18.
- Родионова Г.Д., Умнова В.Т., Кононова Л.И. и др. Девон Воронежской антеклизы и Московской синеклизы. М.: Центральный региональный геологический центр, 1995. 265 с.
- Савко А.Д., Мануковский С.В., Крайнов А.В. и др. Вторичные каолиниты девона Воронежской антеклизы // Вестник ВГУ. 2018. № 1. С. 20–28.
- Сидорова Е.Ю., Ситдикова Л.М., Изотов В.Г., Хасанова Н.М. Каолинит коры выветривания фундамента Северо-Татарского свода (Волго-Уральский регион) // XI Всероссийская молодежная научная конференция “Минералы: строение, свойства, методы исследования”, Екатеринбург, 25–27 мая 2020 г. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2020. С. 270–271.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 576 с.
- Урусбиева Ф.И., Бреслав С.Л. Государственная геологическая карта СССР. Масштаб 1 : 200 000. Серия Московская. Лист N-37-XXII. Объяснительная записка. М.: Недра, 1963. 60 с.
- Фролов В.Т. Методика лабораторных исследований шлифов. М.: МГУ, 1964. 310 с.
- Фурсикова И.В. Стратиграфия неогеновых отложений северной части Окско-Донской равнины, Мещерской низменности и прилегающих территорий / Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1984. 243 с.
- Холмовой Г.В. О развитии плиоценовой и раннеплейстоценовой гидросети в бассейне верхнего Дона // Булл. Комиссии по изучению четвертичного периода. 1974. № 42. С. 89–98.
- Шеховцова А.М. Геологическое изучение (поиски и оценка) огнеупорных глин на участке недр “Шулеповское месторождение (Линза № 2)” в Милославском районе Рязанской области. СПб., 2019. 1101 с.
- Яшуцкий Ю.В., Новикова С.А., Голубев В.К. и др. Аутигенный санидин как минеральный индикатор гравитационно-раствольного катагенеза в отложениях карбона южного крыла Московской синеклизы // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 3. С. 227–242.
- Aparicio P., Galan E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements // Clay Clay Miner. 1999. V. 47(1). P. 12–27.
- Baldridge A.M., Hook S.J., Grove C.I. et al. The ASTER Spectral Library Version 2.0 // Remote Sensing of Environment. 2009. V. 113. P. 711–715.
- Baioumy H.M., Gilg H.A., Taubald H. Mineralogy and geochemistry of the sedimentary kaolin deposits from Sinai, Egypt: Implications for control by the source rocks // Clay Clay Miner. 2012. V. 60(6). P. 633–654.
- Bookin A.S., Drits V.A., Plancon A., Tchoubar C. Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features // Clay Clay Miner. 1989. V. 37. P. 297–307.
- Bristow C.M. The genesis of the China clays of South-West England – A multistage story // Kaolin Genesis and Utilization. Special publication. V. 1 / Eds H.H. Murray, W. Bundy, C. Harvey / Clay Minerals Society. 1993. P. 171–203.
- Chamley H. Clay sedimentology. Berlin, Heidelberg: Springer, 1989. 623 p.
- Christidis G.E. Industrial minerals: significance and important characteristics // EMU Notes in Mineralogy. 2010. V. 9(1). P. 1–12.
- Crowley J.K., Vergo N. Near-infrared reflectance spectra of mixtures of kaolin-group minerals: use in clay mineral studies // Clay Clay Miner. 1988. V. 36(4). P. 310–316.

- Drits V.A., Tchoubar C.* X-ray diffraction by disordered lamellar structures. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. 371 p.
- Kaplan H.H., Milliken R.E.* Reflectance spectroscopy for organic detection and quantification in clay-bearing samples: Effects of albedo, clay type, and water content // *Clay Clay Miner.* 2016. № 2(64). P. 167–184.
- Fang Q., Hong H., Zhao L. et al.* Visible and near-infrared reflectance spectroscopy for investigating soil mineralogy: A review // *Journal of Spectroscopy.* 2018. V. 2018. P. 1–14.
- Hanson R.F.* Genesis of refractory clay near Guanajuato, Mexico // *Clay Clay Miner.* 1966. № 14(1). P. 259–267.
- Hinckley D.N.* Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina // *Clay Clay Miner.* 1962. V. 11(1). P. 229–235. (Proceedings of the 11th International Conference).
- Keller W.D.* The Origin of Missouri Fire Clays // *Clay Clay Miner.* 1953. V. 2(1). P. 7–46.
- Madeira J., Bédidi A., Cervelle B. et al.* Spectral (MIR) Determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils // *Comptes Rendus—Académie des Sciences.* 1995. V. 321(2). P. 119–127.
- Mathian M., Hebert B., Baron F. et al.* Identifying the phyllosilicate minerals of hypogene ore deposits in lateritic saprolites using the near-IR spectroscopy second derivative methodology // *J. Geochem. Explor.* 2018. V. 186. P. 298–314.
- Menges F.* Spectragryph—Optical spectroscopy software. Version 1.2.14. 2020. <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph> (accessed 19/08/2021)
- Ndlovu B., Farrokhpay S., Forbes E., et al.* Characterisation of kaolinite colloidal and flow behaviour using its crystallinity measurement // *Powder Technol.* 2015. V. 269. P. 505–512.
- Oliveira M. de T.G., Furtado S., Formoso M. L.L. et al.* Co-existence of halloysite and kaolinite: A study on the genesis of kaolin clays of Campo Alegre Basin, Santa Catarina State, Brazil // *Anais da Academia Brasileira de Ciências.* 2007. № 79(4). P. 665–681.
- Oyebanjo O.M., Ekosse G.E., Odiyo J.O.* Mineral constituents and kaolinite crystallinity of the <2 mm fraction of Cretaceous-Paleogene/Neogene kaolins from Eastern Dahomey and Niger Delta Basins, Nigeria // *Open Geosci.* 2018. V. 10(1). P. 157–166.
- Plancon A., Zakhariae C.* An expert system for the structural characterization of kaolinites // *Clay Miner.* 1990. № 25. P. 249–260.
- Sakharov B.A., Drits V.A., McCarty D.K., Walker G.M.* Modeling Powder X-Ray diffraction patterns of the clay minerals society kaolinite standards: Kga-1, Kga-1b, and Kga-2 // *Clay Clay Miner.* 2016. V. 3(64). P. 314–333.
- Santos A.E. de A., Rossetti D. de F.* Origin of the Rio Capim kaolin based on optical (petrographic and SEM) Data // *J. S. Am. Earth Sci.* 2008. V. 26(3). P. 329–341.
- Silva M.S.E., Lages A.S., Santana G.P.* Physical and chemical study of lattice kaolinites and their interaction with orthophosphate // *Anais da Academia Brasileira de Ciências.* 2017. V. 3(89). P. 1391–1401.
- Viti C., Lupieri M., Reginelli M.* Weathering sequence of rhyolitic minerals: The kaolin deposit of Torniella (Italy) // *N. Jb. Mineral.* 2007. Ab.183(2). P. 203–213.
- Wilson I.R.* Kaolin and halloysite deposits of China // *Clay Miner.* 2004. V. 39(1). P. 1–15.
- Wilson I.R., Santos de S., Santos H. de S.P.* Kaolin and halloysite deposits of Brazil // *Clay Miner.* 2006. V. 41(3). P. 697–716.

Mineralogical and Geochemical Features, Genesis and Age Refractory Clays of the Shulepovskoye Deposit (Ryazan Region, Central Part of European Russia)

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

¹*Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

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

*e-mail: DmitOkorsh@gmail.com

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

The Shulepovskoye refractory clay deposit was discovered in the 1970s. It consists of sub-horizontal lenses located at different depths in a clay-sand stratum, the age of which has not yet been precisely determined. Earlier, the authors [Korshunov, Boguslavsky, 2021] studied in detail the features of the morphology and internal structure of lens-2. As a result of electron microscopic examination of the constituent kaolinite differences, it was possible to reveal the internal zoning. The new study presents the results of the facies reconstruction of the enclosing strata. The data of X-ray diffraction determination of the mineral composition and the first data on the degree of crystallinity of clays of the Shulepovskoye deposit were obtained. The data on the chemical composition of lens-2 are obtained, and the content of organic material, determined by the pyrolysis method, is shown. The presence of halloysite was confirmed by UV-VIS-NIR spectrometry. The mineral composition of the host sandy-clayey strata was determined. On the interpretation of the data obtained, there are conclusions from the proven authigenic transformation of kaolinite in stagnant water conditions. The authors of the tool for assessing the formation of lenses and show the possible mechanisms of transformation of matter.

Keywords: authigenic kaolinite, halloysite, mixed-layer clay minerals, XRD, VIS-NIR, clay formation.