

Г. М. КОВНУРКО

**КАЛЬЦИТ, α -КРИСТОБАЛИТ И КВАРЦ В ЗОНАЛЬНЫХ
КОНКРЕЦИЯХ КРЕМНЯ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 23 XII 1969)

На правом берегу р. Альмы к Крыму в известняках туронского яруса в плоскостях слоистости встречены многочисленные конкреции кремня. Наряду с конкрециями, темно-серая масса которых четко отделяется от вмещающего мелоподобного известняка, обнаружены кремни, покрытые белой коркой мощностью 1—2 мм и кремни зонального строения. Зональность последних заключается в том, что между ядром конкреции, окрашенным в темно-серый цвет, и белым тонкозернистым вмещающим известняком различимы две зоны, отличающиеся на свежем сколе по пористости и от кремня, и от мела. Форма конкреций неправильная, но в одном и том же прослое повторяются от конкреции к конкреции некоторые скульптурные элементы (размеры, число отростков и т. д.). Размеры конкреций колеблются, но не превышают 20 см в поперечнике. По морфологии и по условиям залегания зональные конкреции не отличаются от остальных.

Микроскопическое изучение показало, что стяжения кремня залегают среди чистого тонкозернистого известняка с многочисленными остатками фораминифер.

Первая внешняя зона конкреций окрашена в белый или светло-серый цвет. Мощность этой зоны непостоянна в пределах одного образца и редко превышает 30 мм. В шлифе видно, что в состав слагающего ее материала входит тонкокристаллический равномерно рассеянный кальцит.

Вторая зона по цвету или совсем не отличается от первой, или окрашена в серый цвет несколько интенсивнее первой. В отличие от первой зоны, этот материал хорошо полируется. В шлифе видно, что вещество полупрозрачно вследствие сильного рассеивания света и изотропно. Кальцит отсутствует.

Ядро конкреции, окрашенное в штуфе в темно-серый цвет, под микроскопом бесцветно и сложено микрокристаллическим кварцем.

Граница между всеми зонами четкая и хорошо различима под микроскопом. Конкреции содержат остатки фораминифер в количестве 5—10%, причем фораминиферы наружной зоны выполнены главным образом опалом, реже халцедоном, во второй зоне наблюдаются только халцедоновые псевдоморфозы по фораминиферам, а фораминиферы ядра сложены тоже халцедоном и степень сохранности фауны самая низкая.

Окончательный вывод о минеральном составе конкреций был сделан после рентгеновского изучения образцов. Съемка производилась на дифрактометре ДРОН-1 при следующих условиях: $\text{Cu K}\alpha$; 35 кв; 24 ма; щели $0,5 \times 1,0 \times 0,5$ мм; Ni-фильтр: 2000/20; 1200 мм/час, 2 град/мин, вращение в плоскости образца.

Фазовый анализ замещающей породы показал (рис. 1, I), что она сложена практически чистым кальцитом. Наружная зона конкреции (рис. 1, II) представляет собой смесь кальцита, α -кристобалита и кварца. Низкотемпературный кристобалит диагностируется по рефлексу 101. Вторая зона (рис. 1, III) состоит из смеси α -кристобалита и кварца. На дифрактограм-

ме V, полученной при съемке того же образца (из второй зоны) при нескольких других условиях (200/20; 0,5 град/мин) хорошо видны рефлексы α -кristобалита 200 и 102, которые нельзя использовать для идентификации этого минерала на дифрактограмме II в связи с большим количеством кальцита. Халцедоновый кварц в шлифе обнаружен лишь в виде псевдоморфоз по фораминиферам, но в иммерсионном препарате видно, что субмикроскопические кристаллы кварца распылены в изотропной массе кристобалита, вследствие чего показатель преломления вещества непостоянен и принимает промежуточные значения между показателем кварца и опала. Наконец, центральная часть конкреции (рис. 1, IV) сложена почти чистым кварцем.

Описанные взаимоотношения между кварцем, α -кristобалитом и кальцитом являются отражением процесса, в ходе которого образовались эти минералы. Следует отметить, что α -кristобалит ранее был обнаружен в ассоциации с кварцем (1-4) или в ассоциации с монтмориллонитом (5, 6), однако не существует единого мнения о происхождении минерала.

Полученные данные позволяют сократить список гипотез, касающихся в целом происхождения конкреций кремня в карбонатных породах. В настоящее время наиболее распространены три гипотезы.

1. Кремнезем, содержащийся в поровом растворе донного осадка, концентрируется в точках с пониженными значениями pH (7).

2. Выпадение кремнезема из порового раствора в донном осадке происходит вследствие понижения температуры раствора (8).

3. В связи с тем что растворимость аморфного кремнезема больше растворимости кварца, в донном осадке происходит одновременное растворение аморфного кремнезема и образование кварца в конкрециях (9).

Предполагаемый механизм образования зональных кремней является конкретизацией первой из трех гипотез. В чистом карбонатном осадке

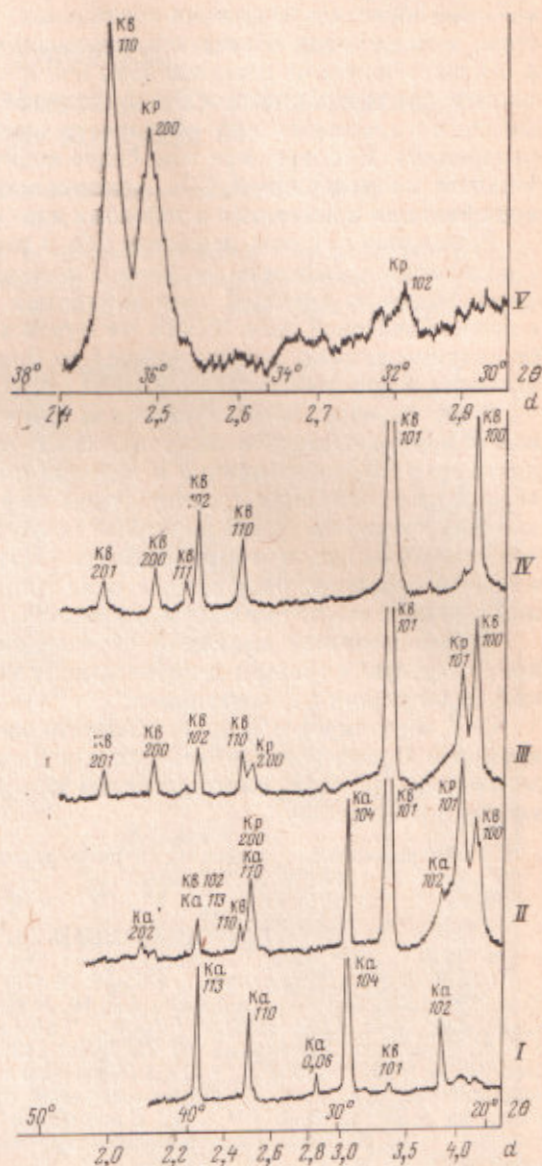


Рис. 1. Дифрактограммы известняка, вмещающего кремни, и материала различных зон кремневой конкреции. Фазы: Кал — кальцит, Кр — кристобалит, Кв — кварц. Объяснений в тексте

вследствие гидролиза CaCO_3 повышена щелочность, что обуславливает быстрое растворение радиолярий и спикул губок. Увеличение концентрации CO_2 при разложении органического вещества донных отложений может привести к локальному понижению pH, следствием чего является снижение растворимости SiO_2 и увеличение растворимости CaCO_3 . При некоторой концентрации CO_2 в карбонатном осадке кремнезем и бикарбонат кальция образуют непрочное соединение, при разрушении которого вследствие дегидратации образуется однородная тонкозернистая смесь кальцита и α -кристобалита во внешней зоне конкреций. В участках с еще более высокими концентрациями CO_2 происходит полное растворение и вынос CaCO_3 , но кремнезем еще образует решетку α -кристобалита (вторая зона конкреций). Наконец, при еще более низких значениях pH, обусловленных большой концентрацией CO_2 , кристаллизуется кварц — самая устойчивая модификация кремнезема в условиях диа- и эпигенеза.

Решающее влияние давления CO_2 в карбонатном осадке на способ кристаллизации кремнезема объясняет появление псевдоморфоз опала по фораминиферам во внешней зоне конкреций и халцедона по фораминиферам в кристобалитовой зоне. Таким же путем в карбонатных породах образуются полупрозрачные псевдоморфозы по фораминиферам, сложенные смесью кальцита и кристобалита.

В тех случаях, когда кремнезема в поровых растворах мало по сравнению с количеством углекислоты, весь кремнезем собирается там, где концентрация CO_2 максимальна и кальцит полностью растворяется. При этом образуются конкреции, у которых две внешние зоны отсутствуют, или конкреции, покрытые белой коркой мощностью 1—2 мм, состоящей из смеси кварца, кальцита и α -кристобалита. Наоборот, если концентрация CO_2 в осадке невелика, отсутствуют одна или две внутренние зоны и конкреции сложены смесью кальцита и кристобалита.

Предполагаемый механизм образования кремневых конкреций объясняет отсутствие трещин дегидратации силикагеля на поверхности конкреций, залегающих в известняках.

С. Г. Вишняков⁽¹⁰⁾ и Г. И. Бушинский⁽¹¹⁾ обнаружили зональные кремни в Подмосковном бассейне и в Днепровско-Донецкой впадине. Следовательно, условия, благоприятные для их образования, существовали не только в Крыму.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
13 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Z. Taliaferro, Am. J. Sci., 30, № 179, 450 (1935). ² Г. И. Бушинский, В. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 96, № 4, 817 (1954). ³ В. В. Власов и др., ДАН, 128, № 6, 1254 (1959). ⁴ В. А. Забелин, ДАН, 135, № 6, 1491 (1960). ⁵ J. W. Gruner, Econ. Geol., 35, № 7, 867 (1940). ⁶ G. W. Brindley, Clay Min. Bull., 3, № 18, 167 (1957). ⁷ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 12 (1953). ⁸ Э. Дегенс, Геохимия осадочных образований, М., 1967. ⁹ Ж. Милло, Геология глин, Л., 1968. ¹⁰ С. Г. Вишняков, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 80 (1953). ¹¹ Г. И. Бушинский, Меловые отложения Днепровско-Донецкой впадины, 1954.