

Л. С. БЕЛОКРЫС, В. Н. МАКАРОВ

**К МИНЕРАЛОГИИ КАРБОНАТОВ ДОЛОМИТОВОЙ ТОЛЩИ
САРМАТСКОГО ЯРУСА ЮГА УССР**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 22 IX 1971)

При литологическом изучении карбонатных пород сарматского яруса юга УССР* было обнаружено, что во многих случаях (около 500) расчетное содержание CaCO_3 в известковисто-доломитовых породах превышает наблюдаемое количество кальцита в шлифах из тех же образцов. При расчетных содержаниях CaCO_3 порядка 5—15% кальцит как минерал в шлифах часто вовсе не обнаруживается, хотя его зернышки величиной около 0,01 мм превосходно проявляются в микрозернистой доломитовой или глинистой основе при окрашивании шлифов подкисленным раствором ализарина красного. Это заставило заподозрить, что в изучаемых породах определенная часть расчетных количеств «свободного» CaCO_3 относится в действительности к минералу доломиту, удерживаемому в своей решетке избыток ионов кальция⁽¹⁾.

Для выяснения вопроса 59 образцов карбонатных пород было подвергнуто дифрактометрическому анализу**.

Известно⁽⁶⁻⁹⁾, что вхождение даже небольших избыточных количеств Ca^{2+} вместо Mg^{2+} в решетку доломита изменяет величины параметров элементарной ячейки и искажает его структуру (главным образом по оси C). Вследствие этого на дебаеграммах отдельные рефлексы получают размытыми; рефлексы 10 $\bar{1}$ 1, 10 $\bar{1}$ 5 и 02 $\bar{2}$ 1 могут вообще исчезнуть⁽⁸⁾. Не менее четко это фиксируется и дифрактометрическими кривыми, на которых характер рефлексов отражается еще и формой пиков⁽⁶⁾.

На дифрактограммах многих из исследованных образцов нет кальцитовых рефлексов (даже наиболее сильные — 10 $\bar{1}$ 4, 11 $\bar{2}$ 6 и др.), что свидетельствует об отсутствии ощутимых количеств кальцита (рис. 1, 1—3, 6)***, хотя пересчеты химических анализов и показывают содержание в них «свободного» CaCO_3 в пределах 11—14% (табл. 1). Можно утверждать, что в анализируемых образцах содержание кальцита не превышает 5% и, следовательно, в доломите удерживается избыток ионов кальция. Некоторая разупорядоченность структуры изучаемого доломита подтверждается ослабленностью так называемых суперструктурных рефлексов 02 $\bar{2}$ 1 и 10 $\bar{1}$ 5 (рис. 1, 1—3).

* Породы изучались в открытых, окрашенных подкисленным раствором ализарина красного шлифах. Образцы, из которых изготовлены шлифы, проанализированы на содержание CaO , MgO , CO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 . Результаты химических анализов подвергнуты минералогическим пересчетам на CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Сопоставлением расчетных данных с наблюдаемыми в шлифах определялось содержание в образцах глины, некарбонатных аутигенных и обломочных компонентов. Таких пар (шлиф — химический анализ) из образцов сарматских пород одним из авторов (Л. Белокрис) изучено к настоящему времени около 1100.

** Съемка и расчеты выполнены В. Макаровым. Дифрактометр УРС-50ИМ, излучение железное, режим трубки: 40 кв, 7 ма; диафрагма (щель) 0,5 мм; скорость записи 2 град/мин.

*** Дифрактометрическим анализом может фиксироваться присутствие минералов, содержание которых в смесях измеряется всего лишь 3—5%⁽²⁾. Для контроля была снята на том же режиме дифрактограмма искусственной смеси из 90% доломита и 10% кальцита. На ней, кроме рефлексов доломита, четко обнаружались и кальцитовые: 10 $\bar{1}$ 4; 11 $\bar{2}$ 3; 11 $\bar{2}$ 6, 20 $\bar{2}$ 2 и не очень сильные: 10 $\bar{1}$ 2; 11 $\bar{2}$ 0; 3030.

Таблица 1

Литологический состав образцов глинистых доломитов, подвергнутых дифрактометрическому исследованию

№№ обр.	Результаты химического анализа, %													Расчетные данные, %							
	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂ общ	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O-	CO ₂	S _{общ}	П. п. п.	Сумма	CaCO ₃	CaMg (CO ₃) ₂	Σ карбо- натов	доломит- ность карбона- тов	видимый в шлифе карбонат	MgO _{изв} (Сил.)
БЮ-23	1,08	0,60	9,40	0,15	2,87	0,28	16,4 (16,36)	28,1 (28,13)	0,56	0,20	0,83	38,3 (37,85)	0,012	40,1	100,04	13,1 (14,1)	68,1 (66,3)	84,2 (80,4)	83,8 (82,5)	0,5	1,6 (2,0)
БЮ-33	1,61	0,39	10,00	0,15	3,80	0,22	16,2 (16,12)	27,2 (27,00)	0,34	0,22	0,70	37,0 (37,05)	0,031	40,0	100,13	12,7 (11,9)	65,7 (66,7)	78,4 (78,6)	83,8 (84,8)	2,0	2,0 (1,7)
БЮ-46	0,18	0,29	4,00	0,075	1,70	0,092	18,2 (18,06)	30,7 (30,23)	0,10	0,18	0,37	42,9 (42,50)	0,051	44,1	99,62	11,8 (11,0)	78,8 (78,8)	90,6 (89,8)	87,1 (87,8)	Нет	1,1 (0,9)

Примечание. Химические анализы выполнены в лаборатории «Гинконтруд» (Кришай Рог). Контрольные определения MgO, CaO и CO₂ осуществлены по другим прогам из тех же образцов Е. А. Кулиничей (Химико-аналитическая лаборатория Геологического института Карело-финского филиала АН СССР) и приведены в соответствующих графиках в скобках, равно как и сделанные по ним минералогические пересчеты.

Весьма чутким к разупорядоченности по оси *C* является рефлекс 0006 (⁶, ⁸). При изменчивом положении (в случае разупорядоченности) он постоянно обнаруживает тенденцию к смещению в сторону, свойственную одноименному рефлексу кальцита, вследствие чего его d_a/n обычно несколько больше, чем у «стандартного» доломита (но всегда меньше, чем у кальцита).

Специальная съемка этого рефлекса со скоростью записи 0,5 град/мин (рис. 2) показала, что большинство образцов дало широкий пик 0006 (сравнительно с таковым «стандартного» доломита — рис. 2, 1). Особенно показательны в этом отношении дифрактограммы 5—7, 22—24 и др. (рис. 2). Установленные параметры рефлекса (рис. 2) определены больше, чем стандартного доломита (³, ⁴), что с несомненностью свидетельствует о разупорядоченности структуры доломита, или, иначе говоря, о доминировании в этих образцах протодоломитной фазы.

Дифрактограммы других образцов (рис. 2, 3, 4, 8—21, 25—27) обнаруживают явное раздвоение рефлекса, что, очевидно, обусловлено присутствием в них двух обособляющихся минеральных фаз. При этом рефлексы с параметрами в пределах 2,65—2,67, безусловно, соответствуют нормальному доломиту, тогда как рефлексы со значениями 2,68—2,76 указывают на наличие протодоломитной фазы. Судя по величине пиков, количественные соотношения между этими двумя фазами в разных образцах разные. В образцах 3, 4, 15—20 и 26 (рис. 2) доломит содержится в подчиненном количестве, сравнительно с протодоломитом; в образцах 8, 9 он преобладает. В общем случае устанавливается, что преобладание нормального (упорядоченного) доломита характерно для образцов, которые в шлифах обнаруживают следы

перекристаллизации и вторичной доломитизации, и в частности формирование изометрического и ромбоздрического доломита (0,01—0,05 мм) в микрозернистой основе, тогда как в образцах доломитовых пород, сохранивших седиментогенные текстурно-структурные черты, обычен прото-доломит.

Кальцит в этих породах представлен большей частью обломочным материалом различной крупности (известняковые алевроит, песчинки и т. д.), заключенным в микрозернистой доломитовой основе. Этот кальцит часто

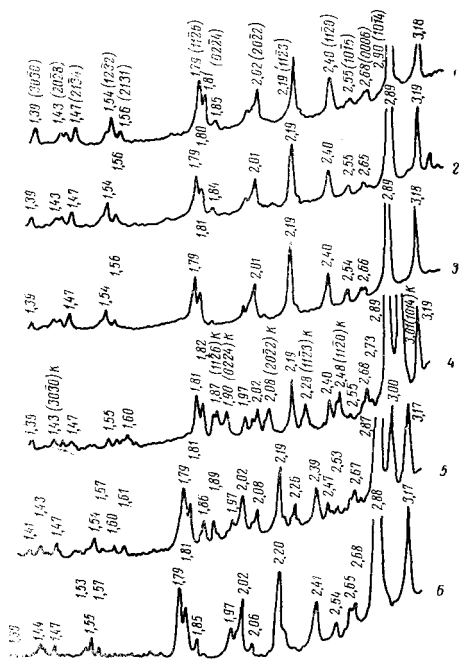


Рис. 1

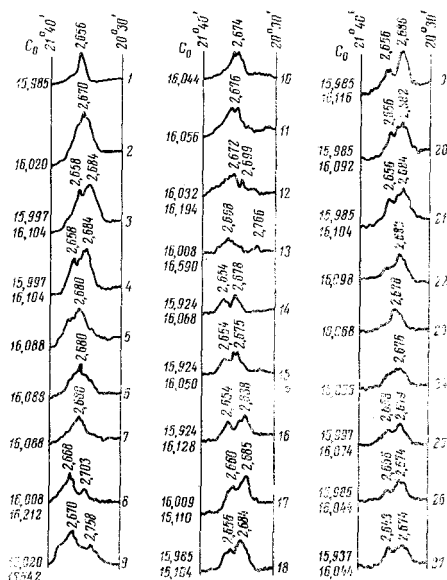


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы образцов сарматских карбонатных пород. 1—3 — глинистые микрозернистые мелоподобные доломиты: Богдановский карьер у г. Орджоникидзе, Днепропетровская обл.: 1 — обр. № БЮ-23, 2 — № БЮ-33, 3 — № БЮ-46 (химические анализы приведены в табл. 1); 4 — детритово-кубекулярный доломитовый известняк; Крымская обл., с. Гришино, скв. № 625, обр. № 16/Г-625; 5 — мелкозернистый известковисто-доломитовый песчаник; там же, обр. № 20/Г-625; 6 — грустоов-песчиковый доломит, там же, обр. № 24/Г-625. Значения межплоскостных расстояний даны в кХ. Кальцитовые рефлексы на кривой 4 обозначены через К

Рис. 2. Дифрактограммы образцов сарматских доломитовых пород в интервале $20^{\circ}30' - 21^{\circ}40'$ (рефлекс 0006). 1 — доломит из гидротермальной жилы Аллареченского месторождения (Кольский полуостров); 2—13 — образцы из скв. № 0118 и 0121; Баштанский район, Николаевская обл.; 14, 16, 19 — образцы из скв. № 625; с. Гришино, Крымская обл. (19 соответствует 6 на рис. 1); 15, 17, 18, 20, 21 — образцы из скв. № 13-к; пос. Порт Харлы, Херсонская обл.; 22—27 — образцы из Богдановского карьера у г. Орджоникидзе, Днепропетровская обл. (22, 24, 27 соответствуют последовательно 1, 2, 3 на рис. 1). Значения межплоскостных расстояний даны в кХ

оказывается более или менее магнезиальным (рис. 1, 5). Микрозернистый кальцит известняковых прослоев в подошве и кровле доломитовой толщи обычно мало магнезиальный (1,5—3 мол. % MgCO_3). В кальците не подвергшихся перекристаллизации нубекулярных известняков (рис. 1, 4) содержание MgCO_3 достигает (судя по величине межплоскостного расстояния спайного ромбоэдра $10\bar{1}4$) 10—19%. Вторичный кальцит в породе (перекристаллизованные раковины моллюсков, которые местами и поныне являются арагонитовыми, зернистый кальцит заполнения пор) является обычным кальцитом, а незначительная его магнезиальность в некоторых

образцах, вероятно, объясняется примесью реликтового первичного магнезиального кальцита оолитов, онколитов, раковин нубекулярий, известняковых песчинок.

Сохранение доломита с неупорядоченными структурами в сарматских отложениях юга СССР само по себе интересно, поскольку в лабораторных опытах протодолмит оказывается неустойчивой фазой, буквально в течение суток после синтеза трансформирующейся в стехиометрический доломит (⁶, ⁸), но обнаруживается в современных осадках на глубинах в десятки сантиметров от поверхности дна (¹⁰). Приведенные данные показывают, что формированию сарматских доломитовых пород предшествовала протодолмитная фаза, обильные реликты которой (равно как и магнезиального кальцита) сохранились в прослоях, мало затронутых позднедиагенетическими и эпигенетическими процессами.

Отмеченное обстоятельство, в свете недавней ревизии Н. М. Страховым (⁵) условий доломитообразования в современных водоемах, должно иметь непосредственное отношение к выяснению гидрохимической специфики южноукраинского сарматского моря и условий доломитонакопления в нем. Как подчеркнуто Н. М. Страховым, состав и парагенезисы синтезирующихся в илу современных водоемов кальций-магневых карбонатов зависят от сложного (но, к сожалению, пока не для всех изученных случаев полностью раскрытого) комплекса физико-химических параметров среды. Выяснение этих вопросов, вероятно, определит эти карбонатные парагенезисы в качестве индикаторов гидрохимических обстановок осадконакопления в таких тонких деталях, в каких невозможно пока их использовать.

Криворожский горнорудный институт
Геологический институт
Кольского филиала Академии наук СССР
Сыктывкар

Поступило
19 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Белокрыс, ДАН, **191**, № 5 (1970). ² А. Д. Везирова, Ю. М. Королев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12 (1965). ³ В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, М., 1957. ⁴ В. И. Михеев, Э. П. Сальдау, Рентгенометрический определитель минералов, Л., 1965. ⁵ Н. М. Страхов, Литол. и полезн. ископ., № 4 (1970). ⁶ G. Baron, Rev. Inst. Francais du Pétrole, **15**, № 1 (1960). ⁷ D. L. Graf, J. R. Goldsmith, Am. Mineralogist, **43**, № 1—2 (1958). ⁸ D. L. Graf, J. R. Goldsmith, J. Geol., **64**, № 1 (1956). ⁹ D. L. Graf, Am. Mineralogist, **46**, № 11—12 (1961). ¹⁰ C. Skinner, Am. J. Sci., **261**, № 5 (1963).