

УДК 552.55:549.6:563.1(477.75)

МІНЕРАЛЬНИЙ СКЛАД І МІКРОСТРУКТУРА КРЕМЕНІВ ІЗ ВЕРХНЬОКРЕЙДОВИХ І ПАЛЕОГЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ БАСЕЙНУ р. БОДРАК (КРИМ)

П. Білоніжка, Ю. Дацюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

На підставі рентгенівського й електронно-мікроскопічного аналізів вивчено мінеральний склад і мікроструктурні особливості кременів, що залягають у вигляді тонких прошарків, конкрецій і губкових горизонтів у мергелях і вапняках верхньої крейди і палеогену Кримського півострова. З'ясовано, що кремені представлені халцедоном, іноді халцедоном з домішкою низькотемпературного кристобаліту. Під електронним мікроскопом простежуються мікрогорбиста поверхня кременів, фрагменти кремнієвих губок, діатомей, радіолярій, коколіти, а в мікропорожнинах – виділення опалу й цеолітів. Зроблено висновок, що кремені біогенного походження. Вони утворилися з кремнієвих організмів, на розвиток яких значно вплинули продукти вулканізму.

Ключові слова: кремень, халцедон, кристобаліт, опал, цеоліти, кремнієві губки, діатомей, радіолярії, коколіти, верхня крейда, палеоген, Кримські гори.

Верхньокрейдові та палеогенові відклади, поширені на північному схилі Кримських гір, представлені головно мергелями й вапняками. Їхню геологічну будову, стратиграфію, літологію і багатий комплекс викопної фауни добре вивчено [3, 4]. Водночас кремені, що залягають у них у вигляді тонких прошарків, конкрецій і губкових горизонтів, не досліджені. Останніми роками інтерес до вивчення кременів у відкладах осадових порід значно посилюється, оскільки їх застосовують для поліпшення якості питної води [6].

Мінеральний склад, мікроструктуру й умови утворення кременів вивчали на підставі їхніх рентгенівського та електронно-мікроскопічного аналізів.

Досліджували ясно-сірі, плямисті й темно-сірі кремені з тонких (3–5 см) прошарків і конкрецій із мергелів сеноману (схили гір Кремінна – взірець 1, Сельбухра – взірець 2/1, Кизил-Чигір – взірець 2/2), вапняків туруну (гора Кремінна, взірець 2), губкових горизонтів у мергелях маастрихту (південно-східна околиця смт Скалисте, взірець 3) і танету (Грецька балка, взірець 4).

На одержаних дифрактограмах кременів (рис. 1) простежуються інтенсивні рефлексії 0,425, 0,334, 0,245, 0,228, 0,223 нм та ін. Вони характерні для кварцу та його приховано-кристалічної відміни халцедону. Проте, згідно з [11], є відмінність в інтенсивностях їхніх рефлексій. Для діагностики цих відмін кремнезему автори [11] рекомендують використовувати відбиття 110, 102 і 111. На рентгенограмах халцедону відбиття 110 ($d = 0,245$ нм) майже завжди слабше, ніж 102 (0,228 нм), і лише в рідкісних випадках вони однакові, тоді як на дифрактограмах кварцу відбиття 110 інтенсивніше, ніж 102.

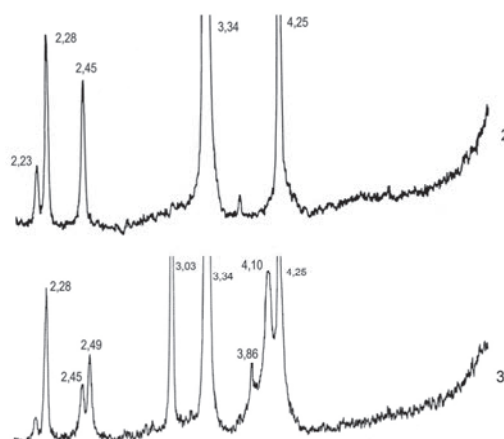


Рис. 1. Дифрактограми кременів, Å:
взірець 2 – халцедон (конкреція); взірець 3 – халцедон, низькотемпературний кристобаліт.

Найслабшим із них є відбиття 111 ($d = 0,223$ нм). У халцедоні воно погано виявлено або значно слабше від відбиття 102 (висота піка 111 менше половини висоти піка 102). Для кварцу різниця в інтенсивності відбиттів 111 і 102, звичайно, менша (висота піка 111 не менше і, зазвичай, більше половини висоти піка 102).

Зі співвідношення інтенсивностей рефлексів 0,245:0,228 можна з'ясувати, якою з поліморфних відмін представлений кремій. Якщо це співвідношення < 1 , то кремій представлений халцедоном, а якщо воно > 1 – то кварцом [11]. На дифрактограмах усіх п'яти досліджених взірців кременю співвідношення інтенсивностей рефлексів 0,245:0,228 менше 1 і коливаються в межах 0,39–0,77.

Отже, кремені у верхньокрейдових і палеогенових мергелях та вапняках басейну р. Бодрак представлені халцедоном.

Зазначимо, що на дифрактограмах кременів, відібраних із губкових горизонтів у мергелях маастрихту й танету, крім зазначених рефлексів халцедону, наявні рефлекси низькотемпературного кристобаліту (0,410, 0,249 нм) і кальциту (0,386, 0,303, 0,249 нм). Для кременів цих відкладів зафіксовано також найменші співвідношення інтенсивностей рефлексів 0,245:0,228 (0,39–0,63), тобто структура халцедону в них найменш досконала (див. рис. 1, взірець 3).

Оскільки на всіх дифрактограмах рефлекси халцедону інтенсивні, симетричні, піки їхні гострі, а фон не піднятий, низький, то, очевидно, у досліджуваних кременях рентгеноаморфного опалу нема або ж його кількість дуже мала.

Важливу інформацію щодо мінерального складу і генезису кримських кременів одержано на підставі вивчення їхньої мікроструктури на сканувальному електронному мікроскопі JEOL-T220A. Під електронним мікроскопом простежується мікрогорбиста поверхня кременів (рис. 2), характерна для халцедонових і кристобаліт-халцедонових порід [10]. У мікропорожнинах кременів іноді є натічні утворення сферичної форми, імовірно, опалу, представлені тонкими пластівцеподібними індивідами, розміщеними хаотично (рис. 3). Крім опалу, у деяких порожнинах кременів наявні цеоліти групи гейландиту таблитчастого, ізометричного й видовженого, планкоподібного обрису (рис. 4). Їхня морфологія подібна до кристалів гейландиту, описаних у [15].

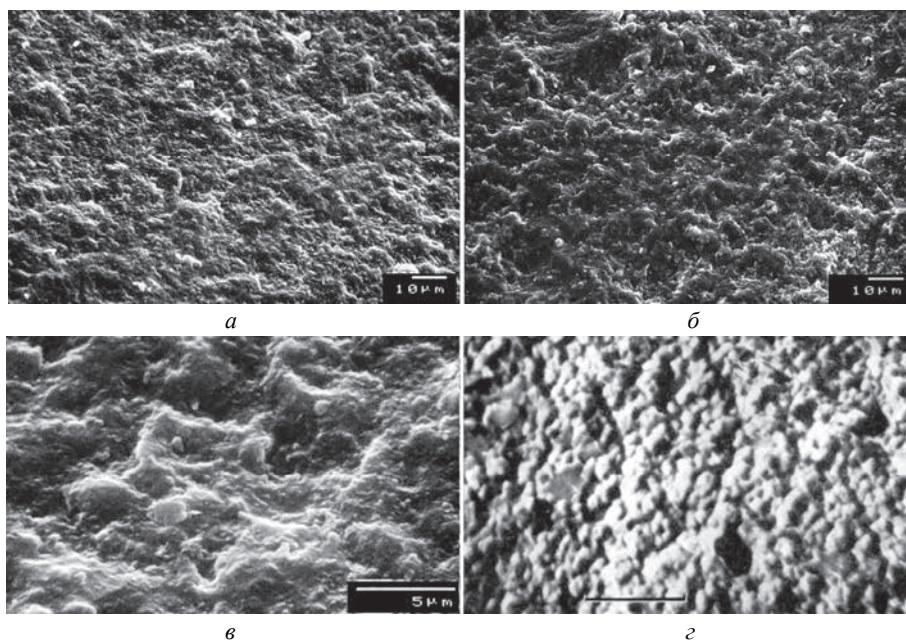


Рис. 2. Мікрогорбиста поверхня кременів:

a – з прошарку в мергелях сеноману, взірець 2/1; *б* – із губкового горизонту в мергелях танету, взірець 4; *в* – конкреції у вапняках турону, взірець 2; *г* – мікрогорбистий тип поверхні фтаніту (Північні Мугоджари, Росія) [10].

Мінеральний склад кримських кременів подібний до складу опок, поширених у карбонатних породах у басейнах Дону, Волги, Емби. У карбонатних породах є також домішки монтморилоніту і глауконіту [7]. Зазначимо, що значний вміст монтморилоніту з домішками цеоліту групи гейландиту та глауконіту виявлено також у досліджуваних мергелях і вапняках Кримських гір [1, 2].

Для з'ясування умов утворення кременів значний інтерес становить вивчення в них реліктів нанопланктону. Раніше вважали [8], що в осадових породах кремені утворюються хомогенним випаданням SiO_2 з морської води. Проте відомо, що в морській воді вміст кремнію низький і становить 3 мг/л, а для хомогенного осадження кремнезему необхідно, щоб його концентрація залежно від рН середовища досягала 100–120 мг/л. Тому утворення кременів хомогенним способом можливе лише в місцях, безпосередньо близьких до джерел надходження в морські басейни гідротермальних розчинів.

Найпростіші кремнієві організми – діатомові водорості, радіолярії і спонголіти (кремнієві губки) – здатні концентрувати кремній з морської води в сотні–тисячі разів. Тому більшість дослідників вважає, що силіцити, поширені в карбонатних породах, утворюються з решток кремнієвих організмів [5–10]. Після відмирання їхні залишки осідають на дно морського басейну. У процесі перетворення осаду в породу на стадії діагенезу органічні структури руйнуються, і в кременистих породах трапляються, звичайно, лише їхні релікти.

У взірцях кримських кременів виявлено фрагменти кремнієвих губок (рис. 5), діатомових водоростей (рис. 6), радіолярій (рис. 7), а також коколіти (рис. 8).

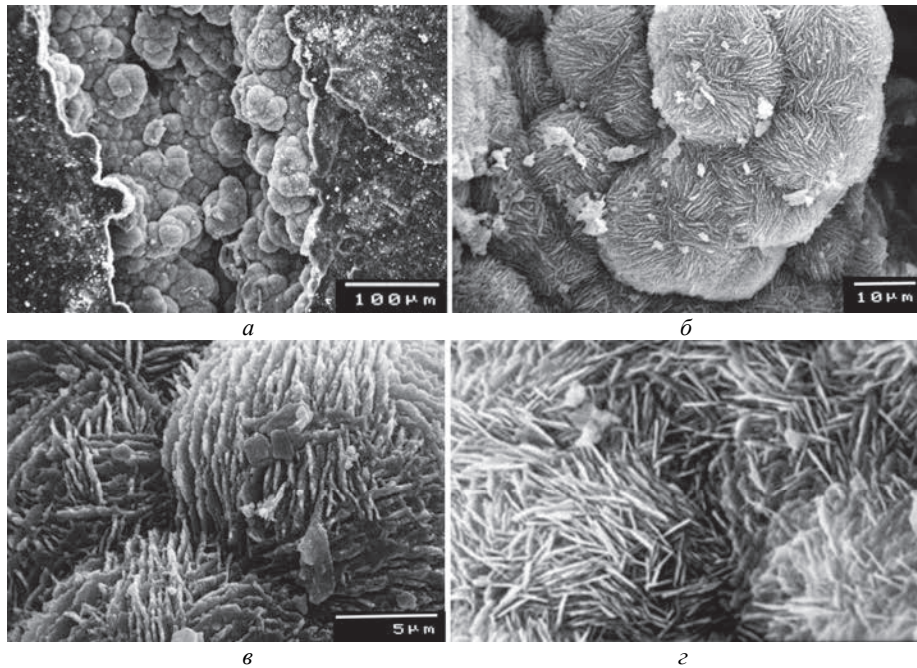


Рис. 3. Опал у порожнині кременю:
а-в – у конкреції, взірець 2/2; *z* – мікрофотографія опалу, за [12, 18].

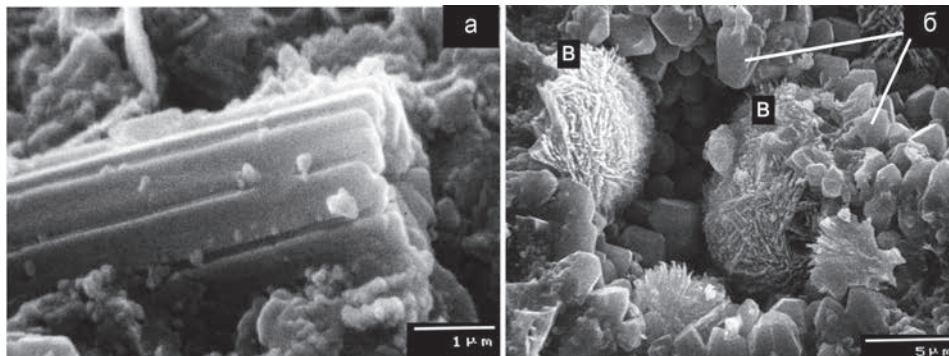


Рис. 4. Цеоліти в порожнинах кременю з губкового горизонту, взірець 3:
а – видовженої, планкоподібної форми; *б* – ізометрично-табличастої форми (гейландит); *в* – цеоліт сферичної форми (не визначений).

Заслугує на увагу той факт, що кремені у вигляді тонких прошарків і конкрецій поширені не по всьому стратиграфічному розрізу карбонатних порід, а трапляються в окремих його частинах. Складається враження, що більш-менш активний розвиток кремнієвих організмів відбувався тільки в окремих інтервалах геологічного часу, коли в морській воді був підвищений вміст кремнію. А це могло бути пов'язано з проявом вулканізму або з надходженням у морський басейн по конседиментаційних розломах гідротермальних розчинів.

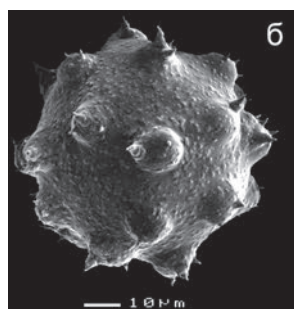
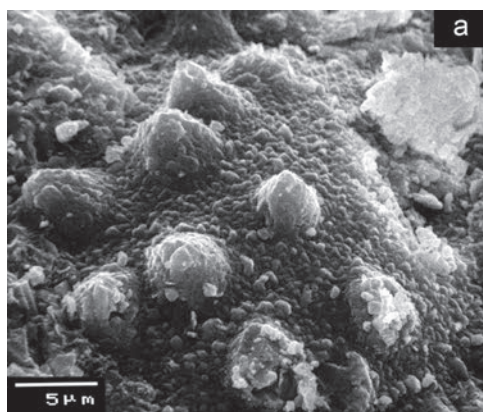


Рис. 5. Кремнієві губки:
a – фрагмент з губкового горизонту, взірець 3; *б* – мікрофотографія, за [13, 17].

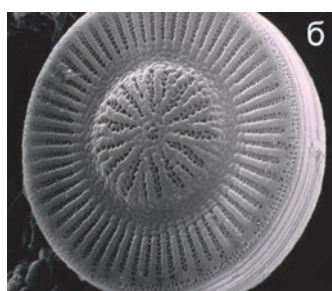
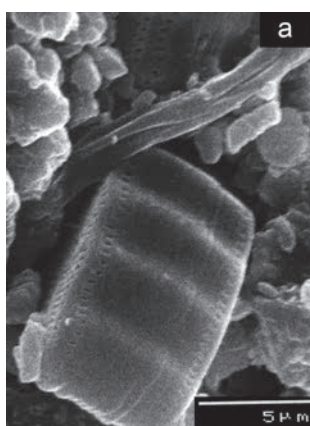


Рис. 6. Фрагмент діатомеї:
a – із прошарку кремня в мергелях сеноману, взірець 1; *б* – мікрофотографія діатомеї, за [14].

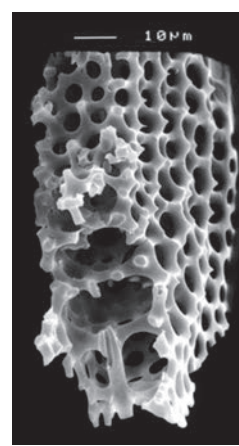
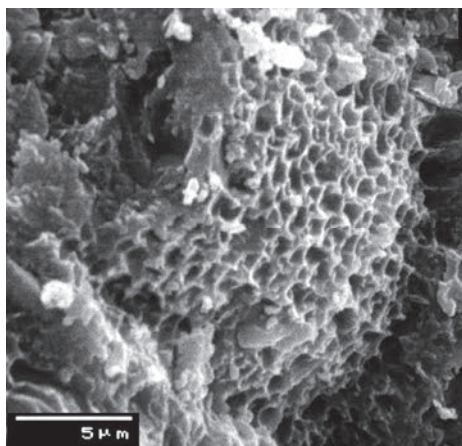


Рис. 7. Фрагменти радіолярій:
a – з губкового горизонту в мергелях маастрихту, взірець 3; *б* – мікрофотографія радіолярії, за [16].

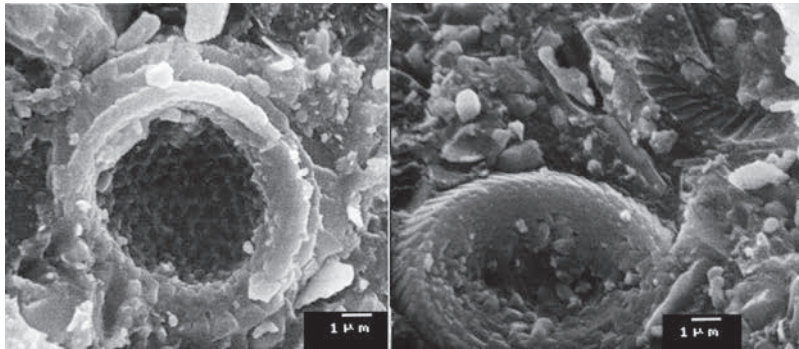


Рис. 8. Кокколіти в кремені губкового горизонту із мергелів маастрихту, взірець 3.

С. Смирнов зі співавт. [9] заперечують вплив вулканічної діяльності на розвиток кремнієвих організмів, оскільки на час формування карбонатних відкладів у досліджуваному ними регіоні не було проявів вулканічної діяльності.

Проте зазначимо, що в цьому районі не обов'язково повинен бути вулканізм під час нагромадження осадів у морському седиментаційному басейні. Тонкий пірокластичний матеріал (вулканічний попіл) може переноситися повітрям на сотні–тисячі кілометрів. Потрапляючи в морський басейн, вулканічний попіл зазнає гальміролізу з утворенням розчинних комплексних сполук кремнію, які легко доступні для засвоєння організмами.

Після випадання в осад решток кремнієвих організмів, імовірно, відбувалося їхнє розчинення з утворенням колоїдів, які з часом перетворювалися в гелеві згустки. Унаслідок зневоднення гелю утворювався рентгеноаморфний опал. Очевидно, на стадії діагенезу в процесі перетворення осаду в породу відбувалася перекристалізація опалу з утворенням інших поліморфних модифікацій кремнезему в такій послідовності:

опал → низькотемпературний кристобаліт → халцедон → кварц.

Швидкість переходу одних метастабільних фаз кремнезему в інші різна. На думку Ю. Сеньковського [8], за умов підвищення температури і стискування зрідка зберігається α -кристобаліт. Зазвичай, він розкристалізовується в халцедон, а потім у кварц. На ці фазові переходи кремнезему, крім термодинамічних умов середовища, впливають мінеральні й різноманітні органічні домішки [8].

Отже, унаслідок проведених досліджень вивчено мінеральний склад і мікроструктурні особливості кременів, поширених у верхньокрейдових і палеогенових мергелях та вапняках Гірського Криму. З'ясовано, що вони утворилися з найпростіших кремнієвих організмів, на розвиток яких значно впливали продукти вулканізму.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. М. Сліди вулканізму в палеогенових відкладах Гірського Криму (за даними мінералогічних досліджень) / П. М. Білоніжка // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2002. – Вип. 16. – С. 96–101.
2. Білоніжка П. М. Вплив вулканізму на формування верхньокрейдових відкладів Криму / П. М. Білоніжка // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2004. – Вип. 18. – С. 96–101.

3. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма (стратиграфия кайнозоя, магматические, метаморфические и метасоматические образования) / [Под ред. О. А. Мазаровича и В. С. Милеева]. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 156 с.
4. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма (стратиграфия мезозоя) / [Под ред. О. А. Мазаровича и В. С. Милеева]. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 167 с.
5. Горбач Л. П. Кремниевые септарии из прослоя кила в верхнемеловых отложениях Крыма / Л. П. Горбач, Л. С. Педан // Минерал. сб. – 1963. – № 17. – С. 75–81.
6. Крижевич С. С. Вода, кремій, здоров'я / С. С. Крижевич. – Львів, 2011. – 56 с.
7. Муравьев В. И. О генезисе опок / В. И. Муравье // Литология и полезные ископаемые. – 1973. – № 4. – С. 94–106.
8. Сеньковский Ю. М. Силіцити крейди південно-західного схилу Східно-Європейської платформи / Ю. М. Сеньковський. – К.: Наук. думка, 1973. – 155 с.
9. Смирнов Г. А. Условия образования кремнистых тел в карбонатных породах / Г. А. Смирнов, Г. Г. Федорова, А. М. Тумпянский // Литология и полезные ископаемые. – 1969. – № 3. – С. 119–125.
10. Хворова И. В. Микроструктуры кремнистых пород / И. В. Хворова, А. Л. Дмитрик. – М. : Наука, 1972. – 102 с.
11. Яковлева М. Е. О рентгеновской диагностике кварца и халцедона / М. Е. Яковлева, О. Л. Свешникова, Т. С. Бут // Новые данные о минералах СССР. – М. : Наука, 1976. – С. 234–237.
12. Ilieva A. Structural state of opal siliceous rocks, Eastern Rhodope / A. Ilieva, B. Mihailova // Compt. rend. Acad. Bulg. Sci. – 2002. – Vol. 55, N 2. – P. 65–70.
13. Sarà M. Two new species of *Tethya* (*Porifera, Demospongiae*) from the Canary and Cape Verde Islands / M. Sarà & G. Bavestrello // Italian Journal of Zoology. – 1998. – Vol. 65. – P. 371–376.
14. Sims P. A. Evolution of the diatoms: insights from fossil, biological and molecular data / P. A. Sims, D. G. Mann & L. K. Medlin // Phycologia. – 2006. – Vol. 45. – P. 361–402.
15. Tschernich R. W. Zeolites of the world / Rudy W. Tschernich. – Geoscience Press, Inc., 1992. – 563 p.
16. Van de Paverd P. J. Recent Polycystine Radiolaria from the Snellius-II Expedition : Ph. D. thesis / P. J. Van de Paverd. – Center for Marine Earth Science (the Netherlands) and Paleontological Museum in Oslo (Norway), 1995. – 351 p.
17. Van Soest R. W. M. Tetractinellid and hadromerid sponges of the Sultanate of Oman / R. W. M. van Soest, E. J. Beglinger // Zoologische Mededelingen. – 2008. – Bd. 82.
18. Welton Joann E. SEM Petrology Atlas / Joann E. Welton. – American Association of Petroleum Geologists, 1984. – 237 p.

Стаття: надійшла до редакції 22.06.2014
прийнята до друку 24.09.2014

MINERAL COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF FLINTS FROM THE UPPER CRETACEOUS AND PALAEOGENE DEPOSITS IN BODRAK RIVER BASIN (CRIMEA)

P. Bilonizhka, Yu. Datsyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The mineral composition and microstructures of flints (thin layers, nodules and sponge horizons in the marls and limestones of the Upper Cretaceous and Palaeogene in Crimea) have been studied on the basis of X-ray and electron microscopic analyzes. It has been found that flint mainly consists of chalcedony and chalcedony with small amount of low-temperature cristobalite. A microtuberous surface of flints is observed with electron scanning microscope. The opal and zeolites in microcaves, as well as fragments of silicon sponges, diatoms, radiolarians and coccoliths have being found. The conclusion is made that the flints are of biological genesis. They have been formed due to silicon organisms whose development has been influenced by volcanic products.

Key words: flint, chalcedony, cristobalite, opal, zeolites, silicon sponges, diatoms, radiolarians, coccoliths, the Upper Cretaceous, Palaeogene, Crimean mountains.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА КРЕМНЕЙ ИЗ ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ И ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНА р. БОДРАК (КРЫМ)

П. Билонижка, Ю. Дацюк

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Грушевского, 4, 79005 г. Львов, Украина
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

На основании рентгеновского и электронно-микроскопического анализов изучено минеральный состав и микроструктурные особенности кремней, залегающих в виде тонких прослоев, конкреций и губковых горизонтов в мергелях и известняках верхнего мела и палеогена Крымского полуострова. Выяснено, что кремни представлены в основном халцедоном и халцедоном с примесью низкотемпературного кристобалита. Под электронным микроскопом наблюдаются микробугорчатая поверхность кремней, фрагменты кремниевых губок, диатомей, радиолярий, кокколиты, а в микропустотах – выделения опала и цеолитов. Сделано вывод, что кремни биогенного происхождения. Они образовались из кремниевых организмов, на развитие которых значительное влияние оказывали продукты вулканизма.

Ключевые слова: кремнь, халцедон, кристобалит, опал, цеолиты, кремниевые губки, диатомей, радиолярии, кокколиты, верхний мел, палеоген, Крымские горы.