

Г. М. КОВНУРКО

**СОСТАВ, ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ВОПРОСЫ
ПАТИНИЗАЦИИ КОНКРЕЦИЙ КРЕМНЯ**

**Специальность № 04.127: петрография, минералогия,
литология**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук**

Работа выполнена в Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова.

Официальные оппоненты:

1. Доктор геолого-минералогических наук **А. В. Македонов.**
2. Кандидат геолого-минералогических наук **В. А. Броневои.**

Ведущее предприятие — Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт ВНИГРИ.

Автореферат разослан « » 1971 г.

Защита состоится 3 июня 1971 г.

на заседании Ученого совета геологического факультета Ленинградского государственного университета по адресу: Ленинград, В. О., Университетская набережная, дом 7/9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета.

М-26181 Подп. к печати 16.4.71 г. Зак. 4438. Тир. 180. Объем 1¼ п. л.

Типгр. газ. «На страже Родины»

ВВЕДЕНИЕ

Проблема происхождения кремнёвых конкреций имеет первостепенное научное значение, потому что неразрывно связана с фациальным и формационным анализом осадочных пород, а также с изучением низкотемпературных полиморфных модификаций кремнезема. Практическое использование сведений о кремне представляет большой интерес для археологов.

Цель диссертации — описание новых фактов, касающихся условий залегания и строения конкреций кремня и выяснение их происхождения. Главным объектом исследования являются конкреции опало-халцедоно-кварцевого состава, залегающие прослоями, параллельными слоистости вмещающих карбонатных пород платформенного типа.

Исследование кремня диссертантом было начато в 1960 г. в лаборатории археологической технологии ЛОИА АН СССР. Полевые наблюдения производились в 1961 г. в верховьях р. Волги в районе развития средне- и верхнекаменноугольных пород с кремнями, в 1962—1967 гг. на территории Гродненской области БССР, где обнажены верхнемеловые породы, и в 1964 г. в Горном Крыму над верхнемеловыми кремнями.

При камеральной обработке материала автором использовались следующие методы анализа: исследование кремней и вмещающих их пород в шлифах, эмиссионный спектральный анализ кремней и карбонатных пород с последующей математической обработкой, экспериментальные исследования патины и взаимодействия бикарбоната кальция с аморфным кремнезёмом, рентгеновский фазовый анализ природных объектов и продуктов эксперимента.

В диссертации приведены также данные химического и термического анализов карбонатных пород и электронно-микроскопического исследования кремня Белоруссии и Крыма.

Диссертация состоит из семи глав, которые изложены на 177 страницах, включая 34 иллюстрации и список литературы.

ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

История исследования стяжений кремня начинается с работ М. В. Ломоносова. К началу XX в. было опубликовано много работ, посвященных описанию кремня и содержащих представления относительно его генезиса. Среди них следует отметить исследования Г. А. Радкевича (1889), который считал доказанным органогенное происхождение кремнекислоты, перешедшей затем в раствор и переотложенной в виде кремня.

В начале нашего столетия опубликованы результаты исследований Я. В. Самойлова, Тарра, Ван Туйла, Твенхофела, Кайе и др. В основе концепций этих учёных лежит представление о коллоидной природе низкотемпературных водных растворов кремнезёма. Наиболее полный критический обзор гипотез того времени приведен у Твенхофела (1919). Разносторонняя характеристика кремня дана у М. С. Швецова (1948) и С. Г. Вишнякова (1953).

Число гипотез о происхождении конкреционных силицитов резко сокращается по мере распространения среди геологов сведений о растворимости кремнезёма в воде и вследствие совершенствования колориметрического метода анализа кремнекислоты в водных растворах. В отечественной литературе после опубликования работы С. В. Бруевича (1953) немногие геологи упоминают о хемогенном осаждении кремнезёма из морской воды.

В 1953 г. Н. М. Страхов высказал предположение о том, что процесс обособления кремнезёма в конкреции контролируется величиной рН в поровом растворе осадка. В участках с высокими рН происходит растворение кремнезёма и осаждение карбоната кальция, а в участках с пониженными значениями рН растворяется карбонат кальция и осаждается кремнезём. Именно в участках с пониженными значениями рН порового раствора образуются конкреции.

Г. И. Бушинский (1954) приводит одно из самых подробных описаний кремня в отечественной литературе. Согласно мнению этого исследователя кремни Днепровско-Донецкой впадины образуются за счет органогенного кремнезёма, который в илу растворялся, перемещался и концентрировался в определенных участках известкового ила, постепенно затвердевая, образуя конкреции.

Существуют и другие гипотезы. Ж. Милло (1964) считает, что кристаллизация кварца конкреций объясняется тем, что природные воды недосыщены по отношению к аморфному кремнезему и пересыщены по отношению к кристаллическому.

Э. Дегенс (1967) причину образования конкреций видит в изменении температуры воды, связанном с колебаниями дна морского бассейна.

Интересные факты о составе и свойствах силицитов получены в последнее время Н. П. Чирвинским (1968) и А. М. Пумпянским (1971).

Большинство исследователей последних лет признает диagenетическое происхождение кремня, прослои которого расположены параллельно слоистости вмещающих пород. Наименее отчетливо в опубликованных работах вырисовывается характеристика процесса, силами которого кремнезем обособляется в конкреции, резко отграниченные от вмещающих карбонатных пород.

Глава II

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ КРЕМНЯ НА ТЕРРИТОРИИ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР

Составление карты отложений, содержащих кремень, диктовалось необходимостью выяснения общих черт и закономерностей в условиях залегания силицитов по ранее опубликованным данным. В составлении такой карты заинтересованы также археологи, исследующие каменный век.

Распространенность кремня. Высокая твердость и ровный излом выделяют кремень и обсидиан среди других горных пород. Эти качества позволили древнему человеку изготавливать орудия труда совершенных форм. Obsидиан встречается лишь в областях молодого вулканизма, вследствие чего именно кремень как материал для орудий труда в каменном веке на территории Русской платформы находился вне конкуренции. Отечественные и зарубежные археологи находят разнообразные наземные разработки и даже шахты по добыче кремня, достигавшие в отдельных случаях глубины 20 м.

В диссертации приведена составленная нами карта распространности кремня на территории европейской части СССР. Эта карта может облегчить поиски древних горных разработок.

Стяжения кремня встречаются в известняках различного возраста. Однако главная масса конкреций приурочена к отложениям верхнего девона, а также к каменноугольным и верхнемеловым известнякам.

В течение четвертичного периода произошло частичное перераспределение кремня на земной поверхности: в одних случаях коренные выходы были покрыты чехлом флювиогляциальных отложений, а среди четвертичных отложений, перекрывающих самые разнообразные по составу и возрасту породы, иногда появляются обломки кремневых конкреций или глыбы мела, включающие кремень.

Информация о распространенности кремня, собранная диссертантом, помогла археологам обнаружить некоторые неолитические шахты по добыче кремня на западе Белоруссии.

Условия залегания. В настоящем исследовании под условиями залегания подразумеваются не только взаимоотношения конкреций и вмещающих пород в пространстве, но и связь с определенными фациальными разновидностями карбонатных пород.

На берегах Верхней Волги, ниже по течению от устья ее левого притока р. Итамли, кремневые конкреции сосредоточены в отложениях каширского и подольского горизонтов. Вмещающими породами являются криноидные известняки. Среди отложений другого состава в этих горизонтах кремни отсутствуют. Конкреции собраны в прослой, параллельные слоистости известняка. Окраска и некоторые скульптурные элементы повторяются во всех стяжениях одного прослоя.

На территории Западной Белоруссии наблюдения велись с использованием искусственных обнажений в меловых карьерах. Содержание карбоната кальция во вмещающих кремень породах колеблется от 96 до 98%. Мергель отсутствует. Конкреции собраны в прослой, параллельные между собой и повторяющие пологие складки, образовавшиеся в породе при транспортировке отторженцев ледником.

В Горном Крыму на правом берегу рр. Бодрак и Альма конкреционные силициты имеют туронский возраст. Мергельно-меловые породы сеномана-турона образуют непрерывный разрез, и это позволяет проследить взаимоотношения между составом кремней и вмещающих их пород. С этой целью произведено термическое, рентгенографическое, спектральное и химическое исследование мергельно-меловых пород. Данные разных видов анализа показали, что породы сеномана-турона

имеют однородный минеральный состав и сложены кальцитом, кварцем, монтмориллонитом и глауконитом. Изменяется лишь количественное соотношение между минералами: вверх по разрезу от сеномана к турону мергель сменяется глинистым мелом, а затем чистым мелом, содержащим более 95% карбоната кальция. Конкреции залегают среди мела и отсутствуют среди глинистого мела и мергеля. Стяжения залегают прослоями, параллельными слоистости вмещающих пород. Цвет и форма конкреций по простиранию изменяются медленнее, чем от прослоя к прослою.

Эти же закономерности в условиях залегания кремневых конкреций отмечают Я. В. Самойлов и Л. В. Пустовалов (1926) для нижнекаменноугольных пород Верхней Волги, С. Г. Вишняков (1935) для нижнего и среднего карбона северо-западного крыла Подмосковского бассейна, Г. И. Бушинский (1954) для верхнемеловых отложений Днепровско-Донецкой впадины, В. С. Сорокин (1963) для западной части Главного девонского поля.

Приуроченность кремней к наиболее чистым от глинистых минералов карбонатным породам отмечается геологами неоднократно как вполне определенная тенденция (но не абсолютное правило).

Глава III

МОРФОЛОГИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КОНКРЕЦИЙ КРЕМНЯ

Формы и размеры кремневых конкреций из исследованных нами каменноугольных и меловых пород разнообразны. Диссертант не предлагает новой системы классификации морфологических особенностей стяжений и придерживается мнения, что опубликованные классификации носят формальный характер, поскольку наблюдаются постепенные переходы между выделяемыми группами и вместе с тем отсутствует удовлетворительное объяснение их происхождения. В некоторых работах (Сорокин, 1963, Дэплс, 1967 и т. д.) описание кремневых конкреций и псевдоморфоз замещения по органическим остаткам, занимающих одинаковое геологическое положение, производится раздельно, и это лишь усложняет понимание происхождения конкреционных силицитов.

Проще систематизировать наблюдения над морфологией естественной поверхности конкреций. Кремни можно разде-

лить на две группы: а) с гладкой поверхностью и б) с ребристыми выступами на поверхности. Ребристые выступы на поверхности конкреций второй группы субпараллельны между собой и параллельны слоистости вмещающего мела. Текстура таких конкреций массивна, т. е. не связана непосредственно с характером поверхности. Ребристую поверхность следует рассматривать как одно из наиболее очевидных и конкретных свидетельств диагенетического происхождения стяжений.

На основании наблюдений над верхнемеловыми кремнями на западе Белоруссии и в Крыму нами выделены два вида конкреций зонального строения. Один вид зональности характеризуется следующими чертами. Две или три наблюдаемые зоны имеют одинаковый минеральный состав и сложены микрозернистым кварцем. Внешние зоны не являются непрерывными оболочками. Они могут выклиниваться, так что ядро конкреции может соприкасаться с двумя внешними зонами и с мелом. Граница между соприкасающимися зонами на свежем сколе видна очень плохо и проявляется после выщелачивания поверхности.

Второй вид зональности отличается следующими особенностями. Три зоны имеют разный минеральный состав и облик. Внутренняя зона окрашена в темный цвет и, как показывает изучение в шлифе, сложена кварцем и халцедоном. При рентгеновском фазовом анализе получена дифрактограмма кварца. Средняя зона окрашена в белый цвет и сложена изотропным материалом. Согласно данным рентгеновского анализа это α -кристобалит¹. Наружная зона окрашена в белый цвет, вещество в шлифе двупреломляет. Рентгеновский анализ показывает, что это смесь α -кристобалита и кальцита.

Внешние зоны непрерывны. Не были обнаружены случаи соприкосновения ядра конкреции одновременно с двумя внешними зонами и с мелом.

При микроскопическом исследовании обнаружены псевдоморфозы по фораминиферам. В мелу недалеко от конкреции псевдоморфозы сложены смесью α -кристобалита и кальцита, фораминиферы наружной зоны — α -кристобалитом, средней зоны — кварцем, внутренней — тоже кварцем, но степень сохранности их самая низкая.

¹ Здесь и далее опал рассматривается как смесь α -кристобалита и аморфного гидратированного кремнезема в разных соотношениях. Рентгеновский анализ позволяет обнаружить α -кристобалит.

Перечисленные особенности двух видов зональности позволили определить первую как зональность нарастания, а вторую — как реакционную зональность. Конкреции с зональностью первого типа выростали в два или три этапа, отделенные один от другого отрезками времени. Минеральный состав каждой из зон в конкрециях второго типа формируется, вероятно, при определенных физико-химических условиях. Закономерное размещение минералов в псевдоморфозах по фораминиферам позволяет предположить, что причиной образования различных минералов является различное давление углекислого газа, образующегося при разложении органического вещества.

Реакционную зональность можно наблюдать не только в конкрециях с тремя, но и с двумя зонами.

Нами сделана попытка классифицировать конкреции по минеральному составу и внутреннему строению. Выделено пять типов конкреций.

I тип — однородные кремни, сложенные мелкозернистым кварцем. Характерен отчетливый контакт с вмещающей породой.

II тип — зональные кремни, у которых ядро сложено микрозернистым кварцем, а маломощная внешняя зона (корка) α -кристобалитом.

III тип — зональные кремни. Ядро — микрозернистый кварц, средняя зона — α -кристобалит, наружная зона — α -кристобалит + кальцит.

IV тип — зональные мелоподобные кремни. Ядро — α -кристобалит, наружная зона — α -кристобалит + кальцит.

V тип — однородные мелоподобные конкреции, сложенные смесью α -кристобалита и кальцита. Они не являются чисто кремневыми конкрециями, но генетически неразрывно с ними связаны.

Согласно нашим данным, кварц и опал слагают самостоятельные зоны, разделенные четкой поверхностью контакта, но опал может присутствовать в виде примеси к кварцу в количестве не более 10%. Со временем опал перекристаллизовывается в минералы группы халцедона. По-видимому, это является причиной отсутствия опала в палеозойских кремнях.

Минералы-примеси в кремнях встречаются редко. Г. И. Бушинский (1954) отмечает в верхнемеловых кремнях Днепровско-Донецкой впадины зерна глауконита, курскита, песчинки кварца и рассеянные сульфиды железа. Нам удалось обнаружить в шлифах кремней слоистые силикаты.

Особое положение занимают включения мела внутри кремневых конкреций. Диаметр таких включений, обнаруженных в туронских кремнях Крыма, обычно не превышает 5 см. Мел, законсервированный внутри конкреции, является более рыхлым, чем вмещающая конкреции горная порода. Аналитически установлено, что в материале конкреций содержится органическое вещество, которое является одной из причин темносерой окраски многих кремней. Дефландер (1936) обнаружил в стяжениях неокремненные остатки бактерий и определял их, используя обычные биологические красители.

Глава IV

ПЕТРОХИМИЯ КРЕМНЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ И ВМЕЩАЮЩЕГО ИХ МЕЛА

Химический состав кремней изменяется незначительно, что находится в соответствии с однообразием минерального состава. Опубликованные предыдущими исследователями анализы кремня из разных пунктов земного шара показывают, что содержание кремнезема обычно превышает 95%. Для химической характеристики кремня нами был использован спектральный анализ. Высокая производительность и достаточная чувствительность необходима для идентификации кремня из археологических памятников в больших масштабах.

Спектральный анализ производился на приборе ИСП-28, заблокированном с полуавтоматической установкой для испарения проб методом просыпки УСА-4. Измельчение проб производилось в стандартных условиях с помощью механической ступки.

Петрохимия вмещающих кремни горных пород. С целью установления петрохимических особенностей, вмещающих кремней горных пород, была изучена мергельно-меловая толща сеномана-турона с правого берега р. Бодрак в Крыму. Для этого произведен спектральный и химический анализ образцов мергеля и мела. Образцы для спектрального анализа были отобраны примерно через 2 м мощности пород по разрезу.

С целью выяснения взаимосвязи между различными химическими элементами были вычислены парные коэффициенты корреляции между ними отдельно для мергеля сеномана и для туронского мела, содержащего кремневые конкреции. Произ-

ведено сравнение коэффициентов корреляции титана и марганца — двух элементов, не образующих в изученных породах самостоятельных минералов.

В отложениях сеномана титан ассоциирует в первую очередь с железом и магнием (соответствующие коэффициенты $+0,94$ и $+0,89$). В мелу турона титан не изменяет своего положения относительно этих элементов ($+0,92$ и $+0,88$, соответственно). Вероятно, большая часть титана входит в состав монтмориллонита.

В мергеле сеномана максимальную положительную величину имеет коэффициент марганец—кальций, равный $+0,69$, а максимальную отрицательную — марганец — кремний, равный $-0,78$. В меловой пачке турона коэффициенты корреляции марганца с кальцием и кремнием равны, соответственно $-0,14^1$ и $+0,84$. Таким образом, марганец в мергельной пачке входит в состав кальцита (вероятно, вследствие совместного органогенного осаждения), а в туроне ассоциирует с элементами, слагающими силикаты. По-видимому, в туронском мелу значительная часть марганца вышла из кальцита, вследствие растворения карбоната под влиянием углекислого газа. Подобное объяснение резкого изменения величины коэффициентов корреляции марганца не противоречит высказанному в предыдущей главе предположению о роли углекислого газа в образовании конкреций.

Петрохимия кремня. Исследование петрохимии необходимо для сопоставления разных кремней по малым примесям. В решении этой задачи заинтересованы геологи при корреляции геологических разрезов и археологи. Спектральный анализ кремня по методике, разработанной диссертантом, позволяет производить количественные определения алюминия, титана, железа, кальция, магния и марганца.

Для этих элементов-примесей были подсчитаны парные коэффициенты корреляции в каменноугольных кремнях Верхней Волги (27 образцов) и в кремнях верхнего мела Крыма (30 образцов).

Корреляционный анализ показывает, что для идентификации кремня наиболее рациональным является использование титана, марганца и железа. Сравнить образцы можно определяя относительное или абсолютное содержание этих элементов в кремне.

В качестве примера приведены результаты спектрального

¹ Коэффициент корреляции не реален.

анализа 15 образцов кремня из неолитических шахт на западе Белоруссии и 37 образцов из 16 других неолитических памятников бассейна р. Неман. Диаграмма, на которой нанесены данные фотометрирования спектральных линий титана, марганца и железа, показывает, что близкая по макроскопическим особенностям группа образцов кремня неоднородна по составу элементов-примесей. По-видимому, шахты по добыче кремня в районе Красного Села в Белоруссии не были единственным источником для древних обитателей рассматриваемой области.

Глава V

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

История исследования кремневых конкреций показывает, что успех в интерпретации геологических наблюдений во многом определяется степенью изученности кремнезема и его соединений.

Традиционные представления о коллоидном состоянии кремнезема в растворах, как о единственно возможном, были опровергнуты экспериментальными данными многих исследователей. Растворимость кремнезема в воде зависит, в первую очередь, от величины рН. (Александр, 1954, Краускопф, 1956, Окамото, 1957). Концентрация истинного раствора, находящегося в равновесии с аморфным кремнеземом, достигает 0,012—0,014%, а при рН больше 9 резко возрастает.

На растворимость кремнезема влияют также его агрегатное состояние, температура, давление, примесь ионов некоторых металлов и т. д. Влияние некоторых факторов на растворимость кремнезема изучено слабо, а по вопросу о растворимости α -кристобалита и опала имеются противоречивые данные.

Величина рН раствора, находящегося в равновесии с карбонатом кальция, изменяется в широких пределах и определяется концентрацией углекислого газа. Р. Керн и А. Вайсброд (1966) произвели термодинамический расчет системы кальцит (арагонит) — $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Согласно их данным при парциальных давлениях углекислого газа меньше 10^{-4} атм величина рН для растворов кальцита близка к 9,95, для растворов арагонита — к 10.

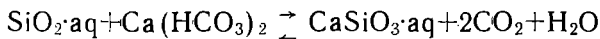
Опубликованные экспериментальные данные находятся в соответствии с термодинамическими расчетами, хотя количественные значения на диаграммах разных авторов не всегда совпадают.

Диссертант производил наблюдения с помощью рН-метра ЛПУ-01 над растворами карбонатных пород туронского яруса Горного Крыма. Водородный показатель пяти растворов после кипячения достиг 8,9, а после добавления хлористого натрия в количестве, необходимом для получения 0,5 М концентрации, величина рН увеличилась до 9,1.

Таким образом, высокая растворимость аморфного кремнезема в поровом растворе карбонатного осадка, не содержащем углекислого газа, постепенно сокращается по мере повышения парциального давления углекислого газа. Разлагающееся органическое вещество, как источник углекислоты, неравномерно распределенное в карбонатном осадке, может явиться причиной стяжения кремнезема.

При низких температурах ионы Ca^{++} могут взаимодействовать с кремнеземом, образуя гидросиликат кальция. Тейлор (1950, 1953) приготавливал силикат кальция тремя разными способами, в том числе взаимодействием гидроокиси кальция с силикагелем и реакцией обмена нитрата кальция и силиката натрия. По наблюдениям Тейлора полученный силикат кальция имеет слоистое строение подобно глинистым минералам. В. А. Ковда (1940) привлекает реакцию образования силиката кальция для объяснения процессов почвообразования.

Взаимоотношения между минералами, установленные при наблюдении реакционной зональности в конкрециях кремня, соответствуют физико-химическим особенностям системы $\text{SiO}_2\text{—CaCO}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в случае существования обратимой реакции:



Направление реакции определяется концентрацией углекислого газа и, следовательно, причиной реакционной зональности в кремнях является градиент концентрации углекислоты в участках, где разлагается органическое вещество.

В периферической зоне этих участков, где парциальное давление углекислого газа незначительно, реакция идет в сторону образования силиката кальция.

На последних этапах диагенеза при полной дегидратации осадка гидросиликат кальция разрушается, образуя однородную смесь α -кристобалита и кальцита. Ассоциация этих мине-

ралов во внешних зонах конкреций из туронских отложений Крыма отмечена в гл. III.

При повышении парциального давления CO_2 реакция идет в обратном направлении, т. е. справа налево. В соответствующих зонах конкреций кристаллизуется только α -кristобалит. Наконец, в центре участка с разлагающейся органикой, где давление CO_2 максимально, а значения pH минимальны, кристаллизуется микрозернистый кварц.

Глава VI

ПРОИСХОЖДЕНИЕ КОНКРЕЦИЙ КРЕМНЯ В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

Осаждение кремнезема из морской воды. В современном океане кремнезем находится в двух формах: в виде раствора и во взвешенной форме.

А. П. Богоявленский (1966) отмечает, что растворы кремнекислоты в океанах недосыщены по отношению к аморфному кремнезему и что сколь-нибудь длительное существование аморфной кремнекислоты в океанах в частицах диаметром менее $0,5 \mu$ невозможно. Следовательно, невозможно химическое осаждение кремнезема в современном океане.

Органогенное осаждение кремнезема является ведущим процессом в современном океане даже близ действующих вулканических очагов (Лисицин, Беляев и др., 1966).

Растворение кремнезема. Вследствие гидролиза углекислого кальция водородный показатель в поровом растворе чистого карбонатного осадка превышает 9,0 и это способствует быстрому растворению аморфного кремнезема.

Разложение органического вещества, соосаждающегося с карбонатом кальция — самый важный процесс, контролирующий распределение кремнезема в карбонатном осадке. При разложении мягких тканей организмов происходит выделение тепловой энергии и падение pH порового раствора, вследствие растворения образующегося углекислого газа. Повышение температуры ведет к увеличению растворимости кремнезема, а рост парциального давления CO_2 — к снижению растворимости. Произведенный диссертантом подсчет показывает, что суммарный эффект процесса — снижение растворимости кремнезема.

Следует отметить, что на величину водородного показателя

теля норového раствора, т. е. на растворимость кремнезема, влияют также примеси электролитов и глинистых минералов. Увеличение растворимости CaCO_3 в связи с повышением ионной силы раствора, вероятно, при определенных условиях ведет к росту водородного показателя раствора. С другой стороны, глинистые минералы могут абсорбировать ионы кальция, вследствие чего снизится рН раствора.

Стяжение кремнезема и образование пяти типов конкреций. Предположение о том, что снижение растворимости кремнезема в участках с разлагающейся органикой является причиной образования конкреций кремня, высказывалось многими исследователями. Но эта гипотеза не может объяснить образование различных видов зональных конкреций, а также белых мелоподобных конкреций, сложенных однородной смесью α -кристобалита и кальцита.

Согласно нашим представлениям, движущей силой процесса стяжения кремнезема является реакция его взаимодействия с бикарбонатом кальция, обсуждавшаяся в предыдущей главе. При низких парциальных давлениях CO_2 кремнезем вступает в реакцию, образуя силикат кальция. Снижается концентрация двуокиси кремния в растворе и происходит диффузия в направлении участков с пониженной концентрацией. По мере прохождения прямой и обратной реакции, согласно предложенной ранее схеме, кремнезем стремится накапливаться в точках с максимальной концентрацией углекислоты.

Соотношение между концентрацией углекислого газа и количеством кремнезема в поровом растворе карбонатного осадка определяет тип конкреций. Можно представить два варианта. В одном случае концентрация углекислоты настолько высока, а количество кремнезема в поровом растворе настолько незначительно, что весь кремнезем кристаллизуется в виде микрозернистого кварца. Так образуются конкреции, сложенные только микрокристаллическим кварцем и четко отделяющиеся от вмещающего их известняка (I тип). В том случае, если концентрация углекислого газа достаточна лишь для образования прямой реакции, т. е. для образования силиката кальция, образуются фарфоровидные конкреции, сложенные однородной смесью α -кристобалита и кальцита (V тип).

Остальные три типа конкреций образуются при условиях, когда соотношения между концентрацией и количеством углекислого газа с одной стороны и количеством кремнезема,

с другой, являются промежуточными между этими двумя крайними случаями.

Время образования конкреций. В диссертации приведены расчеты, показывающие, что кремневые конкреции, для построения которых материал начинает поступать лишь после полного растворения аморфного органогенного кремнезема, должны слагать значительно менее 0,007% объема карбонатной породы. Но в туронском мелу Крыма желваки кремня в отдельных частях рельефа составляют 3,5% объема пачки, а С. Г. Вишняков (1953) отмечает содержание конкреций в некоторых каменноугольных известняках, достигающее 25%.

Следовательно, растворение органогенного кремнезема и сегрегация его в участках с повышенными концентрациями CO_2 начинаются в тот момент, когда в карбонатном осадке появляется градиент концентрации углекислого газа, и проходят одновременно.

Размер, форма, структура конкреций. В геологической литературе опубликовано мало работ, посвященных бактериальной жизни в морском карбонатном осадке. Возможно, исследование бактерий, содержащихся в кремне и в современном карбонатном осадке, позволит точно определить глубину формирования конкреций в толще осадка.

Структуры конкреций кремня однообразны и отражают особенности карбонатного осадка, в котором они образовались. Чаще других встречаются конкреции, сложенные изометричными мелкими кристаллами кварца размером менее 0,01 мм. Такая структура образуется, если с одинаковой скоростью растворяются под действием углекислоты все частицы равномернозернистого карбонатного осадка.

Несомненный интерес представляет изучение зональности нарастания. Кремнезем для построения конкреций, поступающий только в процессе диффузии, должен непрерывно с убывающей скоростью увеличивать массу конкреций. Зональность нарастания свидетельствует о периодическом поступлении кремнезема в направлении растущей конкреции. Можно предположить, что интенсивность уплотнения карбонатного осадка, а, следовательно, движения паровых вод, содержащих кремнезем, уменьшается не постепенно, а периодически.

Наконец, приуроченность кремневых конкреций к наиболее чистым от глинистых минералов карбонатным породам

объясняется, вероятно, свойством глинистых минералов сорбировать ионы кальция, образующиеся при гидролизе карбоната кальция.

Глава VII

ПАТИНИЗАЦИЯ КРЕМНЯ

Под патинизацией понимают изменение естественной поверхности и поверхности скола кремня под действием агентов выветривания. Патина лучше всего видна на поверхности кремня, окрашенного первоначально в темно-серый или черный цвет. Первоначально на поверхности появляются светло-серые пятна, которые позднее сливаются и затем поверхность кремня становится целиком белой. Таким образом появляется слой патины, мощность которого со временем увеличивается.

Патинизация не имеет прямого отношения к проблеме происхождения конкреций, и поэтому в геологической литературе имеется мало сведений об этом явлении. Изменение поверхности кремня представляет большой интерес для археологов: толщина патинизированного слоя может быть источником информации о возрасте древних орудий труда. Один из наиболее полных обзоров литературы, посвященный патинизации, содержится в статье Славомила Венцла (1964).

Природа патины. В настоящее время существуют две точки зрения на природу патинообразования. Согласно одной из них осветление поверхности кремней при выветривании происходит в результате окисления органического вещества, согласно другой — вследствие выщелачивания неустойчивых к выветриванию минералов-примесей.

Среди верхнемеловых отложений Западной Белоруссии обнаружены конкреции кремня, естественная поверхность и свежий скол которых окрашены примесью органического вещества в темно-серый, почти черный цвет. У некоторых кремней патинизированы и естественная поверхность, и поверхность скола. У других вторичному изменению подверглась только поверхность скола: естественная поверхность не изменена и окрашена в темно-серый цвет. Наконец, обнаружены конкреции, у которых поверхность скола патинизирована полностью, а естественная — частично, причем граница между измененной и неизменной поверхностью четкая. Это наблю-

дение показывает, что окисление органического вещества не является причиной патинизации.

Наши полевые наблюдения и экспериментальные данные показывают, что скорость патинизации растет с увеличением рН раствора, воздействующего на кремнь. Этот факт позволяет предположить, что патинизация кремня — это выщелачивание опала, содержащегося в незначительном количестве в кремне среди мельчайших кристаллов кварца.

Предположение о выщелачивании опала подтверждается тем, что патинизации подвергаются кремни мезозойского и кайнозойского возраста. Палеозойские кремни не выщелачиваются независимо от условий залегания, поскольку содержащийся в них опал со временем преобразовался в минералы группы халцедона.

Электронно-микроскопический анализ патины. Проверка предположения, сделанного на основе полевых наблюдений, производилась с помощью электронного микроскопа. Электронно-микроскопическое исследование образцов патинизированного кремня проведено методом двухступенчатых реплик с помощью прибора ЭМ-5. Были изучены пять образцов кремня из верхнемеловых отложений Западной Белоруссии.

Электронно-микроскопическое изучение патины показывает, что выщелачивание начинается с образования пор. Растворение кремнезема на поверхностях соприкосновения кристаллов кварца не установлено. Характер выщелачивания поверхности кремня подтверждает предположение о том, что патинизация начинается с растворения опала, присутствующего в количестве, недостаточном для обнаружения методами фазового анализа. Кварц тоже растворяется, но со значительно меньшей скоростью.

Скорость патинизации. Для того, чтобы установить, как изменяется скорость патинизации со временем, из штуфа однородного, без признаков зональности кремня (Ст₂^{сн} Западная Белоруссия) были выпилены два образца приблизительно кубической формы с длиной ребра около 20 мм. Кубики были помещены в стаканы с молярным раствором КОН. Температура раствора поддерживалась с помощью термостата на уровне 85°С. Опыт был поставлен так, что на различных гранях кубиков патина образовывалась в течение 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 и 192 часов. Измерение мощности патинизированного слоя показало, что она увеличивается со временем равномерно, т. е. скорость патинизации остается постоянной.

Для разработки метода абсолютной датировки кремневых

орудий труда по толщине патинизированного слоя необходимо в первую очередь изучение свойств почвенных растворов, определяющих скорость патинизации.

Следует отметить, что электронно-микроскопический анализ искусственной патины может стать перспективным методом исследования состава и структуры кремня.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования нами получена новая информация относительно условий залегания и состава конкреционных силицитов, имеющая принципиальное значение для выяснения их генезиса.

1. Изучены два вида зональности стяжений: зональность нарастания и реакционная.

2. Выделены и систематизированы пять типов конкреций, различающиеся по минеральному составу и строению.

3. Разносторонне освещен вопрос присутствия в кремнях опала.

4. В результате математической обработки данных спектрального анализа установлено, что образование конкреций сопровождалось перекристаллизацией кальцита вмещающих пород.

5. Разработан метод сопоставления кремней по содержанию малых примесей. Этот метод может быть использован геологами для корреляции разрезов и археологами при исследовании каменного века.

6. По экспериментальным наблюдениям и библиографическим данным изучены физико-химические свойства растворов кремнезема, карбоната кальция и продуктов их взаимодействия в присутствии углекислоты.

На основе геологических и экспериментальных данных диссертанта с учетом ранее опубликованных работ и с привлечением данных современной физической химии сделано предположение, что образование конкреций кремня происходит в результате следующих процессов:

1. Органогенное осаждение кремнезема из морской воды.

2. Растворение аморфного кремнезема в поровых водах карбонатного осадка.

3. Взаимодействие растворенного кремнезема с бикарбонатом кальция под влиянием углекислоты, появляющейся при бактериальном разложении органического вещества.

4. Раскristаллизация кремнезема и разложение гидросиликата кальция, образовавшегося при реакции.

Растворение органогенного кремнезема и взаимодействие его с бикарбонатом кальция начинаются тогда, когда в осадке появляется градиент концентрации углекислоты и происходит одновременно.

Соотношение между количеством кремнезема и концентрацией углекислоты в поровом растворе осадка определяет образование одного из пяти типов конкреций.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. К изучению свойств кремня. Краткие сообщения Института археологии АН СССР, вып. 92, 1962.

2. О распространенности кремня на территории европейской части СССР. В кн. Новые методы в археологических исследованиях. 1963.

3. Шахты по добыче кремня в Западной Белоруссии. Советская археология, № 2, 1964 (Совместно с Н. Н. Гуриной).

4. Кремневые конкреции в карбонатных отложениях платформенного типа. Тезисы доклада первого семинара по изучению конкреций. Л. 1970.

5. Кальцит, α -кristобалит и кварц в зональных конкрециях кремня. ДАН СССР, т. 195, № 4, 1970.