

# ТРУДЫ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ

Саратовского государственного университета  
имени Н. Г. Чернышевского

Новая серия

Том X



# ТРУДЫ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ

Саратовского государственного университета  
им. Н. Г. Чернышевского

# TRANSACTIONS

OF THE SCIENTIFIC RESEARCH GEOLOGICAL INSTITUTE

of the N. G. Tchernyshevskii  
Saratov State University

Новая серия  
Том X

New series  
Volume X

Издательство  
«Научная книга»  
Саратов  
2002



«Nauchnaya kniga»  
Publishers  
Saratov  
2002

## Дискуссионный клуб

УДК [549.67:551.763.3:551.781](470.4)

# К ВОПРОСУ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ МОРФОСТРУКТУРЫ И ДИАГНОСТИКИ ЦЕОЛИТОВ ИЗ ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ И ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПОВОЛЖЬЯ

Е. Ф. Ахлестина, А. В. Иванов

Научно-исследовательский институт геологии СГУ. E-mail: niig@sgu.ssu.runnet.ru

Диагностика цеолитов должна осуществляться комплексом методов. Наиболее эффективны оптические (минералогические, петрографические), рентгеновские, термические и электронно-микроскопические. Несоответствие морфоструктур, прослеживаемых на ЭМ-снимках разных исследователей может быть связано с различными методиками изучения цеолитов и получения иллюстративного материала.

**Ключевые слова:** цеолиты, верхний мел, палеоген, морфоструктуры, электронно-микроскопические исследования

*Akhlestina E. F. & Ivanov A. V. — To the question on morphostructural particularities and diagnostics of ceolites from the Upper Cretaceous and Palaeogene deposits of the Volga River Basin // Transactions of the Scientific Research Geological Institute of the N. G. Chernyshevskii Saratov State University. New Series, 2002. Vol. X. P. 126–131.*

Ceolite diagnostic must be realized by the complex of methods. The most efficient are optical (mineralogical, petrographic), x-ray, thermal and electronic-microscopic ones. Discrepancy of morphostructures traceable on EM-photographs of different researchers can be connected with different methodics in studying of ceolites and getting an illustrative material.

**Key words:** ceolites, Upper Cretaceous, Paleogene, morphostructures, electronic-microscopic studies

Присутствие цеолитов в мезозойско-кайнозойских осадочных породах юго-востока Восточно-Европейской платформы отмечалось неоднократно в работах В. С. Васильева (1954); В. С. Васильева, М. Ф. Колбина и В. Н. Красновой (1956); Н. В. Ренгартен (1945); В. И. Муравьева (1983); С. И. Шуменко (1972, 1980 и др.), а также авторов настоящей статьи (Ахлестина, Задумина и др., 1980, 1984; Ахлестина, Курлаев, 1985; Ахлестина, Иванов, 1998, 2000), что способствовало выделению Восточно-Европейской цеолитоносной провинции (Михайлова, 1980) и, в част-

ности, Ульяновско-Саратовского цеолитоносного региона (Цеолитсодержащие..., 2001).

При этом во многих работах приводятся иллюстрации цеолитов на электронномикроскопических (ЭМ) снимках, которые вызвали критические замечания А. Д. Савко, А. В. Жабина и Д. А. Дмитриева в одной из их последних работ (2001). Основным мотивом послужили призматическая («брюсковидная») форма и размер кристаллов цеолитов. Сославшись на классическую работу Э. Э. Сендерова и Н. И. Хитрова (1970) эти авторы пишут: «... цеолиты груп-

пы гейландита относятся к слоистым цеолитам, и на ЭМ снимках они должны выглядеть как все минералы этого класса, в том числе и глинистые, то есть в виде переслаивающихся чешуек, в крайнем случае табличек, но никак не призм, брусков и т.п. Смущают и размеры изображенных на снимках цеолитов. Это все относительно крупные, размером от 0,01 мм и более, брусковидные кристаллы, которые не должны попадать во фракцию менее 0,005 мм, используемую для производства рентгеновского анализа глин. Только с помощью этого метода можно однозначно определить наличие в образцах цеолитов, обычно имеющих очень мелкие (до 1 мкм) размеры частиц» (стр. 52). Далее они предполагают, что «... приводимые в литературе на ЭМ снимках призматические, брусковидные кристаллы цеолитов группы гейландита, вероятнее всего, являются другими минеральными видами» (стр. 52) (например, минералами кварца). В результате делается вывод, что «цеолиты группы гейландита, имеющие пластинчатый габитус, на электронномикроскопических снимках выглядят, практически, как и слоистые (глинистые) минералы» (стр. 55).

Согласно ряду классических справочников по минералогии (Бетехтин, 1950; Берри и др., 1987; Трегер, 1968 и др.), геологическому справочнику (1978) и той же работы Э.Э. Сендерова и Н. И. Хитарова (1970) *все цеолиты относятся к подклассу каркасных силикатов с открытым крупноячеистым каркасом*. Именно «с особенностями построения каркасов цеолитов группы гейландита из слоистых элементов связаны характерные черты их кристаллического облика и поведения. Гейландит образует таблитчатые кристаллы псевдоромбического, псевдотетрагонального облика. Клиноптилолит дает пластинчатые кристаллы и характеризуется формой [010]» (Сендеров, Хитаров, 1970, стр. 60).

Структура цеолитов — каркас тетраэдров сходен с каркасами полевых шпатов (микроклин, ортоклаз, санидин), но более открытый с крупными полостями и каналами, благодаря которым цеолиты обладают способностью к обмену и абсорбции молекул (Челищев, Беренштейн, 1974). Призматический облик полевым шпатам придают плоскости (010) и (001), являющиеся господствующими формами (Бетехтин, 1950) и в кристаллах цеолитов группы гейландита-клиноптилолита и обуславливающие также их таблитчато-призматические морфоструктуры (рис. 1).

Выявление и диагностика цеолитов осуществляется обычно комплексом методов (Ахлестина, Курлаев, 1985б, Ахлестина, Иванов, 2000). Наиболее эффективными из них оказались оптические (минералогические, петрографические), рентгеновские, термические, электронномикроскопические. При этом изучались как порошки цеолитсодержащих пород, так и их отдельные фракции (главным образом, пелитовые —  $< 0,01$  мм; 0,1–0,01 мм; 0,25–0,1 мм). Электронномикроскопические исследования проводились на просвечивающем (методы реплик и супензий) и раствором микроскопах. На последнем просматривались монолитные образцы пород с произвольной геометрией поверхности, что в сочетании с большим диапазоном увеличений повышало эффективность информации.

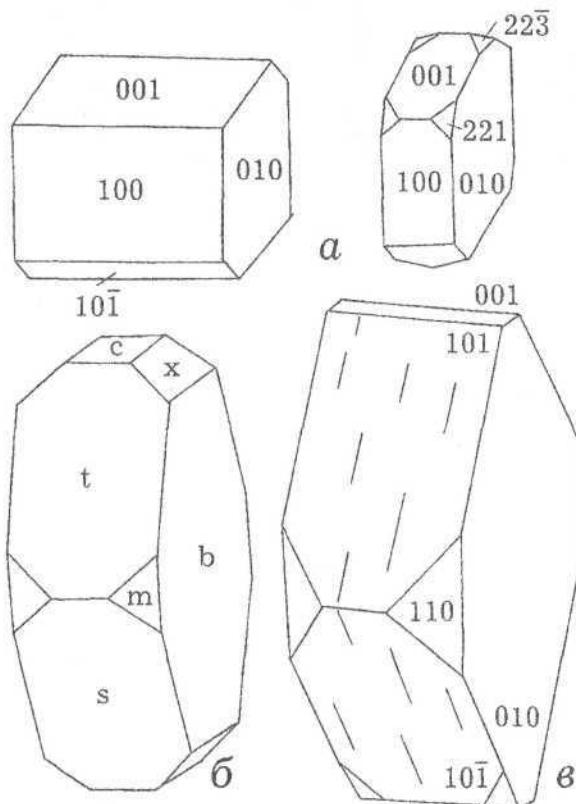


Рис. 1. Распространенные формы в типичных кристаллах гейландит-клиноптилолита: а — по А. Г. Бетехтину (1950); б — по Л. Берри и др. (1987); в — по В. Е. Трегеру (1968).

Text-fig. 1. Wide-spread forms in typical crystals of geilandite-klinoptilolite: a — on A.G. Betekhtin (1950); b — on L. Berri et al. (1987); c (001), m (110), x (011), s (101), t (101); v — on V. E. Treger (1968).

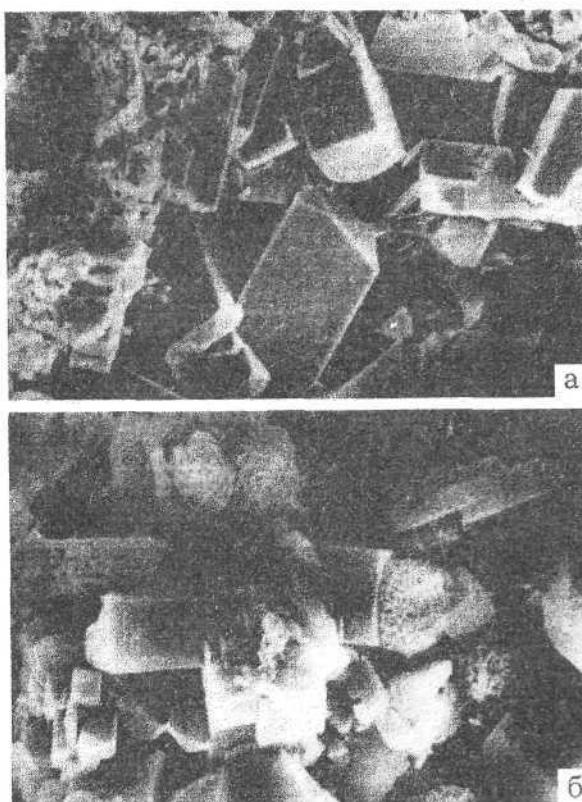


Рис. 2. Цеолиты и леписферы кристобалита в известково-глинисто-цеолитово-кремнистой опоковидной породе. Поздний мел, кампан. Окрестности с. Фролово Волгоградской обл. Скв. 1, обр. 9. РЭМ: а) 2000 $\times$ ; б) 5000 $\times$ .

Text-fig. 2. Ceolites and cristobalite lepispheres in chalky-clayey-ceolite-siliceous-silica clay rock. Upper Cretaceous, Campanian. Vicinity of Frolovo village, Volgograd Province. Bore hole 1, specimen 9. REM: а) 2000 $\times$ ; б) 5000 $\times$ .

Многолетние исследования авторами цеолитсодержащих пород показали, что цеолиты наблюдаются уже в шлифах и иммерсионных препаратах в поляризационном микроскопе при увеличениях 250–400 $\times$  в виде мелких (5–20–30 мкм) таблитчато-призматических, изометрических кристаллов с показателем преломления 1,473–1,494 и их друзовидных сростков (Ахлестина, Курлаев, 1985а, б). По Э. Э. Сендерову и Н.И. Хитарову (1970) «... цеолиты присутствуют обычно в виде мелких кристаллов порядка 0,1–0,01 мм» (стр. 70). Наиболее крупные и совершенные кристаллы цеолитов выделяются в поровых участках породы, полостях органических остатков, что нашло отражение на ЭМ снимках (рис. 2, 3).

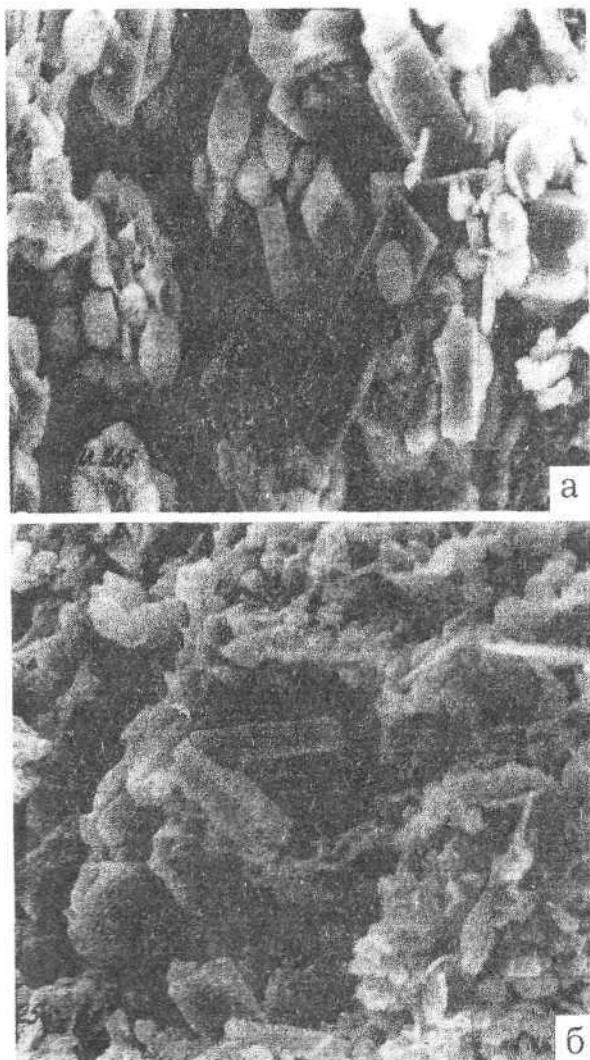


Рис. 3. Цеолиты и леписферы кристобалита в глино-цеолитито-силициде. Эоцен, балыклейская свита. Окрестности с. Ивановка Волгоградской обл. Обн. 55, а) обр. 129. РЭМ. 1400 $\times$ . б) обр. 128. РЭМ. 2000 $\times$ .

Text-fig. 3. Ceolites and cristobalite lepispheres in the clay-ceolite-silicite. Eocene, balykleika svite. Vicinity of Ivanovka village, Volgograd Province. Section 55, а) specimen 129. REM. 1400 $\times$ ; б) specimen 128. REM. 2000 $\times$ .

Рентгенофазовые анализы цеолитсодержащих пород (как их порошков, в связи с тонкодисперсностью этих пород, так и отдельных фракций) позволили установить принадлежность цеолитов к высококремнистой разновидности — клиноптиолиту. На дифрактограммах этот минерал характеризуется серией рефлексов — decm неоп. 9,02–8,97; 7,93–7,86; 5,25–5,23;

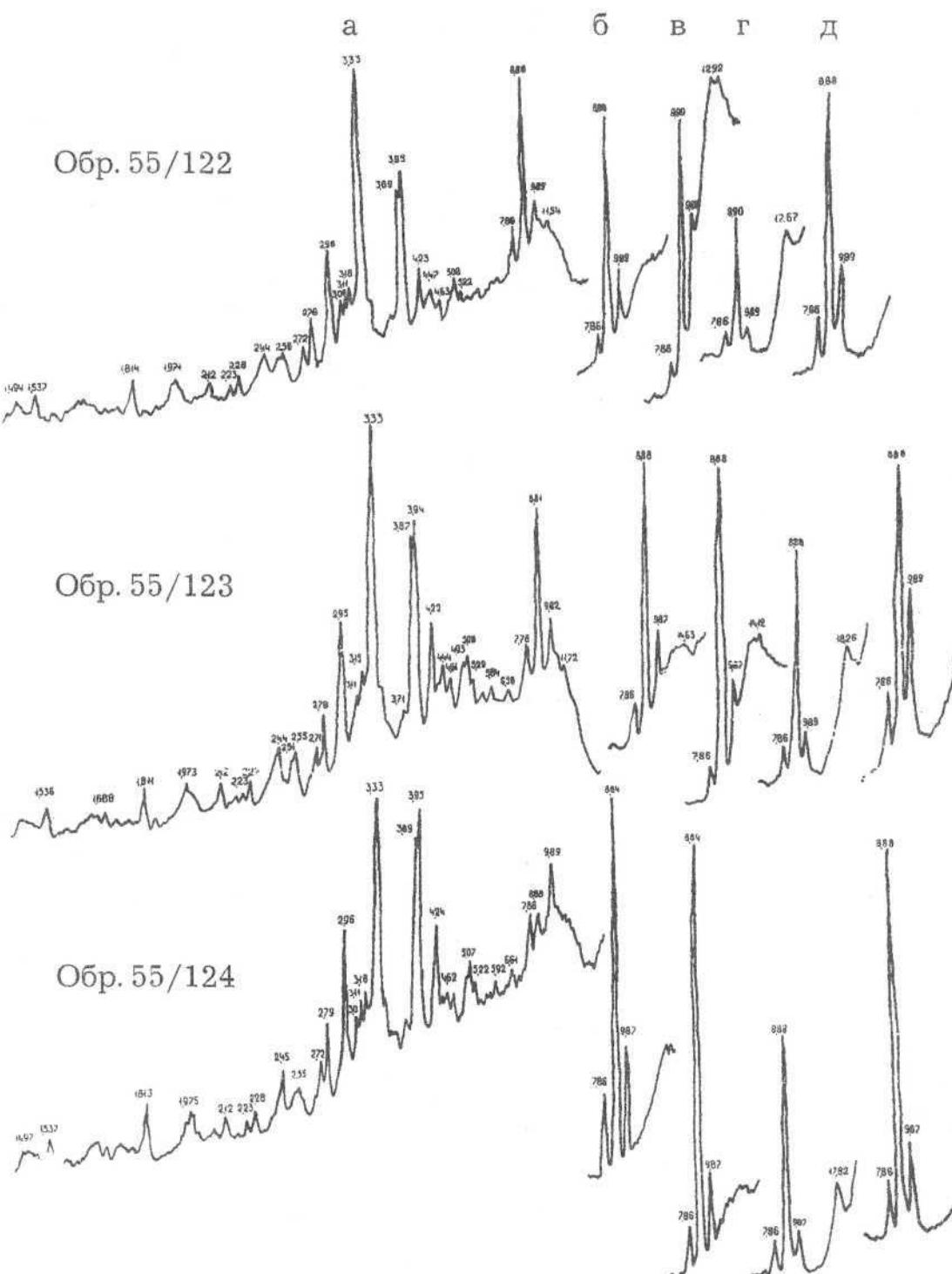


Рис. 4. Дифрактограммы пелитовых фракций среднеэоценовых кремнисто-цеолитово-алевритово-глинистых пород Нижнего Чира: а — естественный неориентированный, б — естественный ориентированный, в — обработанный 10% кипящей HCl в течение 5 мин, г — насыщенный глицерином, д — прокаленный при  $t = 600^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа.

Text-fig. 4. Diffractograms of pelitic fractions for Middle Eocene siliceous-ceolite-aleurite-clay rocks near Nizhnii Chir: а — natural undirected, б — natural oriented, в — processed by 10% boiling HCl during 5 min, г — saturated by the glycerine, д — roasted under  $t = 600^{\circ}\text{C}$  during 1 hour.

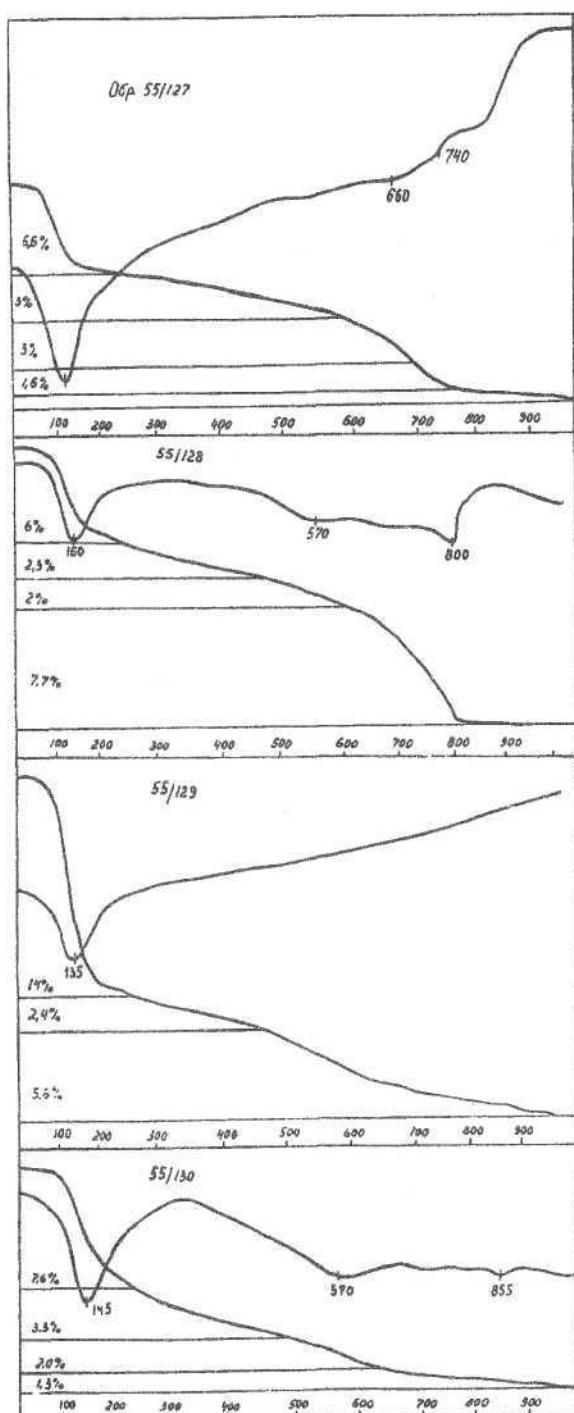


Рис. 5. Кривые ДТА и потери веса глинистых фракций глин (обр. 127), глино-цеолитов (обр. 128, 129) и диатомитов глинистых (обр. 130) киевской свиты. Окрестности с. Ивановка Волгоградской обл.

Text-fig. 5. DTA curves and weight loss of clayey fractions of clays (specimen 127), clay-ceolites (specimens 128, 129) and clayey diatomites (specimen 130) from kiev svite. Vicinities of Ivanovks village, Volgograd Province.

5,11; 4,11; 3,98–3,89; 3,18–3,13; 2,98–2,96; 2,80–2,75 А;  $d_{600}$  — 9,02–8,84; 7,93–7,90 Е (рис. 4). Подобные характеристики приводятся и в работе А. Д. Савко и др., (2001). В ассоциации с клиноптилолитом нередко отмечается гейланит, отличающийся рентгенометрически разрушением структуры при нагревании анализируемого порошка породы (или отдельных фракций ее) до 600° С.

На термодифференциальных кривых цеолитсодержащих пород обнаруживается широкий эндотермический пик при температуре около 200° С, сопровождающийся потерей веса до 6–9%. При дальнейшем нагревании выше 200° С постепенно выделяется вся остальная вода. Кривая нагревания имеет плавные очертания. Общая потеря веса достигает 18–22% в образцах, наиболее насыщенных цеолитами (рис. 5).

Образование цеолитов сопровождается, как правило, выделениями кристобалита. На ЭМ снимках отчетливо наблюдаются как изоморфные призматические, пластинчатые кристаллики цеолитов, так и леписферы кристобалита (рис. 2, 3). Отмечаемые многими исследователями (Коссовская и др., 1980; Муравьев, 1983; Ахлестина и др., 1984 и др.) парагенетические связи цеолитов с определенными аутигенными минералами, особенности онтогенеза цеолитов (Ахлестина и др., 1984) свидетельствуют о сложном, многостадийном процессе цеолитообразования в осадочных отложениях, протекавшем в специфической физико-химической обстановке (Сендеров, Хитаров, 1970).

Описываемые и иллюстрируемые на ЭМ снимках А. Д. Савко, А. В. Жабина и Д. А. Дмитриева (2001) цеолиты фракции менее 0,005 мм представляют собой, по-видимому, начальную стадию в цеолитообразовании, когда зарождающиеся кристаллы цеолитов еще не достигли совершенства кристаллических форм. Приводимые же в большинстве случаев различными авторами электронномикроскопические снимки цеолитов отражают, как правило, наиболее типичные и совершенные кристаллические формы, в частности, гейланит-клиноптилолита, образование которых происходило в конечные стадии процесса кристаллизации цеолитов и в наиболее свободных участках илового осадка и породы.

Таким образом, несоответствие морфоструктур цеолитов, просматриваемых на ЭМ снимках в работах А. Д. Савко, А. В. Жабина и

Д. А. Дмитриева (2001), Е. Ф. Ахлестиной и А. В. Иванова (1998, 2000) и других авторов связано, прежде всего, с различными методиками изучения цеолитов и получения иллюстрированного материала. А. Д. Савко, А. В. Жабина и Д. А. Дмитриева (2001) изучали фракцию 0,005 мм цеолитосодержащих пород, суспензия которой, нанесенная на подложку, исследовалась дифрактометрическим методом и под электронным микроскопом. Авторы настоящей статьи изучали цеолитосодержащие породы комплексом методов, а приводимые ими в опубликованных работах ЭМ снимки получены с монолитных образцов. Морфоструктуры же цеолитов и глинистых минералов не сравнимы из-за принадлежности этих минералов к разным подклассам: цеолитов к подклассу каркасных силикатов, глинистых минералов к подклассу слоистых силикатов.

## Литература

- Ахлестина Е. Ф., Задумина М. И., Черняева А. Ф., Курлаев В. И., Бондаренко Н. А. 1980. Цеолиты верхнемеловых и палеогеновых отложений Нижнего Поволжья // Природные цеолиты. — М.: Наука. С. 162–166.
- Ахлестина Е. Ф., Задумина М. И., Бондаренко Н. А., Курлаев В. И. 1984. Цеолиты верхнемеловых и палеогеновых отложений Нижнего Поволжья и некоторые аспекты их онтогенеза // Онтогенез минералов в практике геологических работ. — Свердловск, УНЦ АН СССР. С. 119–123.
- Ахлестина Е. Ф., Курлаев В. И. 1985а. О цеолитоносности эоценовых отложений Саратовского и Волгоградского Поволжья // Геология, физико-химические свойства и промышленное применение цеолитов. — Тбилиси: Мецниереба. С. 41–45.
- Ахлестина Е. Ф., Курлаев В. И. 1985б. Цеолитовая минерализация палеогеновых отложений Нижнего Поволжья // Методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах. — Новосибирск. С. 196–201.
- Ахлестина Е. Ф., Иванов А. В. 1998. Силициты верхнего мела и палеогена Поволжья. — Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж». 76 с.
- Ахлестина Е. Ф., Иванов А. В. 2000. Атлас кремнистых пород мела и палеогена Поволжья. — Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж». 166 с.
- Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. 1987. Минералогия. — М.: Мир. 592 с.
- Бетехтин А. Г. 1950. Минералогия. — М.: Госгеолиздат. 956 с.
- Васильев В. С. 1954. Морденит в мезо-кайнозойских отложениях Нижнего Поволжья и Западного Казахстана // Докл. АН СССР. Т. 95, № 1. С. 149–151.
- Васильев В. С., Колбин М. Ф., Краснова В. Н. 1956. Цеолиты в мезозойских и кайнозойских отложениях Пензенской области // Докл. АН СССР. Т. 111, № 2. С. 410–412.
- Геологический справочник. — М.: Недра, 1978. Т. 2. 456 с.
- Коссовская А. Г., Шутов В. Д., Кац М. Я. 1980. Генетические типы цеолитов клиноптилолит-гейланитовой группы континентов и океанов // Природные цеолиты. — М.: Наука. С. 8–30.
- Михайлов А. С. 1980. Цеолиты стратифицированных осадочных и вулканогенно-осадочных отложений // Природные цеолиты. — М.: Наука. С. 53–59.
- Муравьев В. И. 1983. Минеральные парагенезы глауконитово-кремнистых формаций // Тр. ГИН АН СССР. — М.: Наука. Вып. 360. 208 с.
- Ренгартен Н. В. 1945. Цеолиты из группы морденита в верхнемеловых и палеогеновых морских отложениях восточного склона Урала. — М.: АН СССР. Т. 48, № 8. С. 619–622.
- Савко А. Д., Жабин А. В., Дмитриев Д. А. 2001. Морфология частиц цеолитов группы гейланита и минералов свободного кремнезема // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология. Вып. 12. С. 51–56.
- Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. 1970. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. — М. 283 с.
- Трегер В. Е. 1968. Оптическое определение породообразующих минералов. — М.: Недра. 197 с.
- Цеолитсодержащие породы Татарстана и их применение / Под ред. А. В. Якимова, А. И. Бурова. — Казань: ФЭН АН РТ, 2001. 176 с.
- Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. 1974. Клиноптилолит. Обзор. Серия IV. — М.: ОЦНТИ ВИЭМС. 39 с.
- Шуменко С. И. 1972. О цеолитах группы гейланита // Литол. и полезн. ископ. № 5. С. 26–31.
- Шуменко С. И. 1980. Цеолиты в осадочном чехле платформ и возможности их использования в сельском хозяйстве // Тр. симп. по применению природных цеолитов в сельском хозяйстве (Сухуми, 1978). — Тбилиси. С. 35–42.

