

MINERAL ASSOCIATIONS OF EOCENE SILICITES OF KIROVOHRAD REGION

M. Kutsevol

Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

m.kutsevol@gmail.com

Abstract. A stadal analysis of Eocene siliceous rocks of Kirovohrad Oblast was carried out. By the study of thin sections and using the results of electron microscopy and XRD analysis mineral associations corresponding to the three stages of rock formation were identified. The sedimentation stage includes terrigenous minerals, fossils of carbonate and opal organisms, and amorphous opal. The second association, which corresponds to the diagenetic stage, includes opal-CT, glauconite, zeolites and montmorillonite. The third association includes chalcedony and goethite.

The formation of goethite was caused by the adsorption of iron oxide hydrogel by opal. Chalcedony formed locally due to the post-sedimentary transformation of opal, most likely by the dissolution of biogenic opal and almost simultaneous deposition of crystalline silica. This transformation of opal is more intense in comparison with the one described in siliceous sedimentary rocks in other areas of the East European Craton. Possible explanations for this are the specific physicochemical conditions during the rocks' transformation, due to the presence of carbonate fossils or increased heat flux in fault zones. Since the quality of the silicites' raw material is determined by the adsorption properties of the opal, the conversion of the latter to chalcedony has negatively affected its industrial usefulness.

Key words: lithology, genetic mineralogy, siliceous rocks, silica minerals.

МІНЕРАЛЬНІ АСОЦІАЦІЇ ЕОЦЕНОВИХ СИЛІЦИТІВ КІРОВОГРАДСЬКОЇ ОБЛАСТІ

М. Куцевол

НТУ "Дніпровська політехніка", Дніпро, Україна

m.kutsevol@gmail.com

Анотація. Проведено стадіальний аналіз еоценових кременистих осадових гірських порід Кіровоградської області. При вивченні силіцитів у шліфах та за результатами електронної мікроскопії й рентгенометрії виявлено мінеральні асоціації, які відповідають трьом стадіям утворення гірських порід. До першої, седиментаційної стадії належать мінерали теригенної складової силіцитів, рештки карбонатних і опалових організмів, а також аморфний опал основної маси порід. До другої асоціації, що відповідає діагенетичній стадії утворення порід, входять кристобаліт-тридимітовий опал (опал-КТ), глауконіт, цеоліти і монтморилоніт. До третьої мінеральної асоціації віднесені халцедон і гетит.

Поява гетиту у силіцитах була зумовлена адсорбцією опаловим агрегатом гідрогеля оксиду заліза. Халцедон утворився локально, унаслідок післяседиментаційного перетворення аморфного опалу. Механізм цього процесу, швидше за все, полягав у розчиненні біогенного опалу і майже одночасному відкладенні кремнезему у кристалічній формі. Така трансформація опалу є більш інтенсивною, у порівнянні з описаними іншими авторами перетвореннями біогенного опалу кременистих порід такого ж віку в інших районах Східноєвропейської платформи. Ймовірним поясненням цього є специфічні фізико-хімічні умови при перетворенні вивчених порід, зумовлені присутністю у них решток карбонатних організмів або підвищенням теплового потоку в зонах розломів. Оскільки якість силіцитів як мінеральної сировини визначається адсорбційними властивостями опалу, часткове перетворення останнього на халцедон негативно вплинуло на їх промислову цінність.

Ключові слова: літологія, генетична мінералогія, кременисті породи, мінерали кремнезему.

1. Вступ

Осадові гірські породи часто є корисними копалинами або уміщують їх. Діагенетичні перетворення осадів і більш пізні зміни гірських порід можуть призводити як до поліпшення, так і до погіршення якості мінеральної сировини або колекторських властивостей порід. Методи генетичної мінералогії дозволяють вивчати історію осадових гірських порід і робити висновки про особливості післяседиментаційних процесів і їх вплив на якість корисних копалин.

З кременистими осадовими породами України пов'язано декілька родовищ і проявів крем'яної (кристаліт-опалової) сировини різного віку. У Кіровоградській області знаходиться єдине на сьогодні родовище, що розробляється — Коноплянське. Силіцити цього родовища належать до утворень осадового чохла Українського щита, мають еоценовий вік (палеоген) і складаються з трепелів і опокоподібних порід. У межах родовища корисна копалина має пластову форму з горизонтальним заляганням пласта середньою потужністю 7,5 м. Під кременистими породами залягає окременілий мергель, який також є корисною копалиною. Потужність товщ, що перекривають силіцити, становить від одного до 23 м. Завдяки своїй мікропористій будові трепели і опоки мають гарну адсорбційну здатність та теплоізоляційні властивості, що визначають області використання цієї мінеральної сировини.

Попередніми дослідниками вивчалися мінеральний і хімічний склад трепелів Кіровоградщини [1]. Було також вивчено ультрамікроструктуру порід, розмір мікропор у них і зроблено висновок, що кристаліт-опалова сировина кіровоградської групи родовищ має дуже низький вміст радіонуклідів та інших домішок і може бути використана для виготовлення фільтрувальних та адсорбційних матеріалів. У роботі [2] головна увага була приділена вирішенню проблеми віку силіцитів центральної частини Українського щита, що трактується неоднозначно. Були детально описані рештки макро- і мікрофауни з карбонатним та з опаловим скелетом, які зустрічаються у силіцитах, і зроблено висновок про середньоеоценовий вік гірських порід. Також було проведено мінералого-петрографічні дослідження і зроблено припущення про істотну роль продуктів палеогенового вулканізму у якості джерела кремнезему для формування силіцитів, а також відзначено багатостадійність утворення цих порід.

Метою даної роботи є аналіз мінеральних асоціацій кременистих гірських порід осадового чохла центральної частини Українського щита для уточнення історії їх утворення та з'ясування можливого впливу мінеральних перетворень на якість корисної копалини.

2. Методика

У дослідженні був застосований метод стадіального аналізу. Він полягає у вивченні мінеральних парагенезисів, структури і текстури осадової гірської породи з метою відновлення історії її утворення. Вивчення мінералів і їх асоціацій проводиться, головним чином, за допомогою поляризаційного оптичного мікроскопа і доповнюється електронною мікроскопією. Під час проведення досліджень визначаються ознаки послідовного утворення мінералів і їх асоціацій, що відповідають різним стадіям літогенезу.

Зразки для дослідження були відібрані у центральній і східній частинах Кіровоградської області з еоценових силіцитів. При вивченні гірських порід були застосовані макроскопічні спостереження, дослідження у прозорих шліфах за допомогою поляризаційного оптичного мікроскопа, а також використані дані електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу.

3. Результати та обговорення

Вивчені гірські породи представлені трепелом і опокоподібними пісковиками, між якими існують поступові переходи по площі. У трепелі переважає опалова складова, домішки присутні у кількості перших відсотків, а у опокоподібних породах кількість домішок збільшується до 50%. Аналіз мінеральних асоціацій показав, що вони відповідають трьом стадіям утворення гірських порід: седиментогенез; ранній діагенез; пізній діагенез або початок катагенезу. Виділення мінеральних асоціацій проводилося за морфологічними ознаками

послідовного утворення мінералів. Індикаторами різних асоціацій були певні мінеральні форми кремнезему.

3.1. Перша і друга мінеральні асоціації силіцитів: дві стадії літогенезу

До першої стадії формування силіцитів належать мінерали асоціації, яка включає теригенну складову гірських порід і органічні рештки, складені опалом та кальцитом. Перелічені компоненти силіцитів утворилися внаслідок механічного осадження. Крім того, до цієї стадії віднесений аморфний опал, який знаходиться у основній масі гірських порід. Кварц складає 99% уламків у трепелі й опокоподібних пісковиках. Його зерна мають здебільшого кутасту форму. Крім нього зустрічаються уламкові зерна польових шпатів, біотиту, іноді гранату і рудних мінералів. Кальцит спостерігається у шліфах у вигляді мікрокристалічних агрегатів, що утворюють рештки організмів (здебільшого, форамініфер). Локально у породах присутні спікули кременевих губок, які складаються з аморфного опалу (опал-А). Мінерал оптично ізотропний, при спостереженні без аналізатора має білий колір.

Другій стадії утворення вивчених гірських порід відповідає мінеральна асоціація, до якої входять кристобаліт-тридимітовий опал (опал-КТ), глауконіт, цеоліти і монтморилоніт.

У трепелі опал утворює основну масу породи, має у шліфі ясно-бурий колір. У опокоподібних пісковиках цей мінерал цементує уламки й органічні рештки. Спостерігалися ознаки часткового або повного заміщення опалом решток організмів, складених кальцитом. Кристобаліт-тридимітовий опал утворює зрощення з аморфним опалом, у яких опал-КТ проявляє слабку анізотропію. Мікроструктура цього агрегату згусткова, а у окремих ділянках у шліфах відмічалася глобулярна будова опалу. При вивченні таких ділянок за допомогою електронного мікроскопа були виявлені сферичні агрегати діаметром 5-8 мкм — лепісфери. Іноді присутні видовжені пустоти, що, вірогідно, утворилися у результаті всихання колоїду.

Глауконіт у досліджених породах складає близько 1-2%, спостерігається у формі агрегатів неправильної форми, включених у масу опалу. У шліфах мінерал буро-зелений, при включенні аналізатора залишається зеленим через густе власне забарвлення, яке маскує кольори інтерференції. При рентгенометричному дослідженні було встановлено, що міжплощинні відстані, які відповідають основним діагностичним рефлексам глауконіту, дещо менші порівняно з довідковими даними, що пов'язано з особливостями генезису мінералу.

Глауконіт утворюється у морських осадах у лужному середовищі, шляхом заміщення уламкових зерен силікатів або синтезу з мулового розчину. У останньому випадку мінерал має форму мікроскопічних сфер — глобул. Наведені вище особливості глауконіту вивчених силіцитів свідчать про те, що він утворився при діагенезі осаду унаслідок перетворення силікатів, а потім сам зазнав перетворення — окиснення.

Наявність у гірських породах цеолітів та монтморилоніту було виявлено за допомогою електронного мікроскопа і рентгенофазового аналізу. Ці мінерали знаходяться у основній масі опалу як домішка. Парагенезис цеолітів, монтморилоніту і кристобаліту (опалу) у кременистих осадових породах Східноєвропейської платформи розглядається як асоціація аутигенних мінералів, що утворилися внаслідок перетворення вулканогенного матеріалу [3]. Присутність у басейні седиментації попелового вулканогенного матеріалу пояснює джерело значної кількості кремнезему для нагромадження кременистих осадів і утворення досліджених силіцитів.

3.2. Утворення мінералів третьої асоціації і змінення властивостей гірських порід

Третя мінеральна асоціація, яка відповідає стадії пізнього діагенезу, складається з халцедону і гетиту. Халцедон відмічений не в усіх зразках силіцитів. Його максимальний вміст приурочений до ділянок зі значною кількістю решток кременевих губок [2]. У шліфах мінерал спостерігався у формі волокнистих агрегатів, які утворюють псевдоморфози по скелетах кременевих губок. У деяких зразках спостерігалися відносно великі псевдоморфози халцедону по губках, ділянки окременіння. Гетит присутній у силіцитах у вигляді розмитих згусткових агрегатів, що мають жовтий або ясно-бурий колір. Мінерал було визначено за допомогою рентгенофазового аналізу. На рентгенограмі проби, збагаченої ним, були присутні відповідні рентгенівські максимуми. Агрегати гетиту могли сформуватися унаслідок адсорбції опалом

іонів тривалентного заліза, які вивільнялися при розкладанні мінералів, що його містять (наприклад, глауконіту), або адсорбції гідрогеля оксиду заліза. При макроскопічному спостереженні помітно, що забарвлення гетитом відбулося тільки у опаловій частині гірської породи, а заміщені халцедоном частини мають ясно-сірий колір. Сформовані халцедоном частини гірських порід втратили адсорбційну властивість, яка притаманна опаловій складовій трепелів і опок.

Відомо, що аморфний опал у складі гірських порід з часом змінюється, перетворюючись спочатку на кристобаліт-тридимітовий опал, а потім на халцедон і кварц. Чинниками, які визначають ступінь перетворення мінералів кремнезему, є геологічний час, а також глибина занурення осадової гірської породи, оскільки підвищення температури з глибиною прискорює протікання хімічних реакцій. За спостереженнями автора праці [3], у глауконіт-кременистих формаціях Східноєвропейської платформи аморфний опал частково зберігається у незміненому вигляді у породах палеогенового віку. У гірських породах, що мають вік від сеноманського ярусу верхньої крейди до нижнього еоцену, спікули губок складаються опалом-КТ. У породах, вік яких древніший за сеноманський ярус, біогенний аморфний опал спікул губок повністю перетворений на халцедон.

Результати наших досліджень дещо відрізняються від цитованих вище висновків, до яких дійшов автор праці [3]. Хоча вивчені нами кременисті осадові породи мають середньоеоценовий вік, у них присутній халцедон, який замістив опал скелетів кременистих губок і утворив стяжіння. Глибина залягання вивчених силіцитів недостатня для суттєвого підвищення температури, яке могло б пояснити таку відмінність. Більш сильне перетворення мінералів кремнезему у вивчених кременистих породах можна пояснити наявністю у них досить великої кількості решток карбонатних організмів. Механізм утворення халцедону можна описати так. При розчиненні карбонату кальцію у осаді утворювалося слабо лужне середовище. Оскільки розчинність аморфної форми кремнезему вища за розчинність його кристалічних форм, відбувалося розчинення аморфного опалу і майже одночасна кристалізація халцедону. Іншим поясненням пришвидшеного перетворення опалу силіцитів може бути збільшений тепловий потік у зонах розломів у кристалічному фундаменті. Зона Кіровоградського глибинного розлому відома неодноразовою тектонічною активізацією, його активність тривала протягом кайнозойської ери [4]. У цитованій роботі також зазначається, що у еоценових гірських породах регіону проявлені розривні порушення.

4. Висновки

1. У еоценових кременистих гірських породах Кіровоградської області виділено три різновікові мінеральні асоціації. Перша з них відповідає седиментогенезу і включає теригенну складову силіцитів, органічні рештки, складені аморфним опалом та кальцитом, й аморфний опал основної маси силіцитів. Друга мінеральна асоціація характеризує стадію раннього діагенезу, під час якої утворилися опал-КТ, глауконіт, монтморилоніт та цеоліти. Третя мінеральна асоціація включає халцедон і гетит, які утворилися внаслідок більш сильного перетворення первинних компонентів осаду.

2. Процеси післяседиментаційних змін кременистих осадів призвели до послідовного перетворення аморфного опалу з відповідним змінням властивостей гірських порід. На стадії діагенезу спочатку утворився кристобаліт-тридимітовий опал, який є головним мінералом трепелу. Гірська порода характеризується мікропористою текстурою і є високоякісною мінеральною сировиною. На наступній стадії у деяких ділянках силіцитів утворився халцедон, що призвело до зменшення пористості гірської породи і зниження якості корисної копалини.

3. У вивчених силіцитах трансформація опалу у халцедон була швидшою, у порівнянні з описаними іншими авторами перетвореннями біогенного опалу кременистих порід такого ж віку в інших районах Східноєвропейської платформи. Ймовірним поясненням цього є специфічні фізико-хімічні умови при перетворенні вивчених порід, зумовлені присутністю у них решток карбонатних організмів. Іншою причиною могло бути підвищення теплового

потоків в активних зонах розломів.

4. Результати дослідження доповнюють уявлення про геологічну історію району та можуть бути корисними при оцінці якості мінеральної сировини.

References

1. Шехунова, С. Б., Стадніченко, С. М. & Бобков, О. В. (2015). Літолого-мінералогічні особливості трепелів кіровоградської групи родовищ. *Науково-практична конференція до 100-річчя від дня народження В.П. Макридіна (173-174)*. Харків, Україна : ХГУ.

Shekhunova, S. B., Stadnichenko, S. M. & Bobkov, O. V. (2015). Litolooho-mineralohichni osoblyvosti trepeliv kirovohradskoi hrupy rodovyshch. *Scientific-practical conference for the 100th anniversary of the birth of V.P. Makrydin* (pp. 173-174). Kharkiv: KhGU. [In Ukrainian]

2. Stefanskiy, V. L., Stefanska, T. A. & Kutsevol, M. L. (2018). New results of the lithological and paleontological study of the Middle Eocene biogenic siliceous rocks of the central part of the Ukrainian Shield. *Dnipropetrovsk University bulletin: Geology, geography*, 26 (1). 184 – 207.

3. Муравьев, В. И. (1983). *Минеральные парагенезы глауконитово-кремнистых формаций*. М. : Наука.

Murav'ev, V. I. (1983). *Mineral'nye paragenezы glaukonitovo-kremnistykh formatsiy*. М. : Nauka. [In Russian]

4. Нечаенко, О. М., Недомолкін, В. Ф., Нікітченко, І. М., Ткаченко, К. О., Васи́лига, І. І., Мархай, В. М., Кравченко Л. Є., Лакейчук, Е. В., Стахова Н. А., Лакейчук, В. А. (2007). *Державна геологічна карта України масштабу 1:200 000. Центральноукраїнська серія. Аркуш М-36-XXXIII (Кіровоград)*. Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, Держ. геол. служба України, НАК “Надра України”, Дочірнє підприємство “Центрукргеологія”.

Nechaienko, O. M., Nedomolkin, V. F., Nikitchenko, I. M., Tkachenko, K. O., Vasylyha, I. I., Markhai, V. M., Kravchenko L. Ye., Lakeichuk, E. V., Stakhova N. A., Lakeichuk, V. A. (2007). *Derzhavna heolohichna karta Ukrainy masshtabu 1:200 000. Tsentralnoukrainska seriia. Arkush M-36-XXXIII (Kirovohrad)*. Kyiv: Ministerstvo okhorony navkolyshnoho pryrodnoho seredovyshcha Ukrainy, Derzh. heol. sluzhba Ukrainy, NAK “Nadra Ukrainy”, Dochirnie pidpriemstvo “Tsentrurheolohiia”.