

УДК 549.623:551.781(477.75)

ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНЕ ВИВЧЕННЯ ГЛАУКОНІТУ З ПАЛЕОГЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ КРИМУ

П. Білоніжка, Ю. Дацюк

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

Наведено результати вивчення глауконіту з палеогенових відкладів Криму (поширення, будова, мінеральний склад зернистих агрегатів, особливості структури й мікроструктури, генезис). На підставі дифрактометричного аналізу з'ясовано, що структура глауконіту змішаношарувата, їй притаманний різний ступінь упорядкованості залежно від умов утворення мінералу. Результати дослідження мікроструктури глауконіту на сканувальному електронному мікроскопі засвідчили, що описана багатьма дослідниками висока сорбційна здатність глауконіту зумовлена не тільки будовою його слюдистих і монтморилонітових міжшарових проміжків, як уважали, а й особливостями його мікроструктури. Утворення глауконіту відбувалося з продуктів вулканізму.

Ключові слова: глауконіт, змішаношарувата фаза, мікроструктура, сорбційна здатність, палеоген, Крим.

Глауконіт – своєрідний і важливий об'єкт для мінералогічних досліджень. Дані щодо його поширення, хімічного складу, структурних особливостей, асоціації з іншими мінералами щораз більше поповнюються. Увагу дослідників до цього мінералу пояснюють тим, що він є винятково важливим індикатором геологічних і фізико-хімічних умов мінералоутворення, об'єктом для визначення віку глауконітовмісних осадових порід (калій-аргоновий метод), сорбентом радіонуклідів, засобом очищення води, а в асоціації з фосфоритом – комплексним мінеральним добривом [2, 5, 6].

Глауконітові зерна неоднорідні, для них характерні не тільки зміна хімічного складу та структурних особливостей від зерна до зерна в межах однієї породи, а й варіації його складу і властивостей навіть усередині одного зерна. Неоднорідність будови глауконіту виявляють уже під час мікроскопічних досліджень, за яких простежуються його тонко-агрегатна структура і наявність включень інших мінералів [7–9, 12].

Для з'ясування сорбційних властивостей глауконіту особливий інтерес становлять дослідження мікроструктури глауконіту. У ході її вивчення відібрано взірці глауконітовмісних порід із палеогенових відкладів Криму, поширених у басейні р. Бодрак (північно-східна околиця с. Скалисте). Тут на нерівній, хвилястій поверхні піщаних глауконітових мергелів верхнього маастрихту залягають карбонатні пісковики датського ярусу, які догори за розрізом переходять у вапняки. Глауконіт, який у мергелях міститься в розсіяному стані, утворився, імовірно, у процесі гальміролізу вулканічного попелу, що надходив у седиментаційний басейн з повітря.

На межі цих відкладів місцями простежуються кишені розмиву глибиною до 60–80 см, зумовлені надходженням у шельфову зону басейну морської води, збагаченої компонентами гідротермальних розчинів, що виділялися в процесі підводного вулканізму і по тектонічних розривних порушеннях (за межами досліджуваного району). Кишені розмиву заповнені карбонатною породою, збагаченою глауконітом, гравійними зернами фосфоритів та уламками різноманітної викопної фауни [4].

Високий вміст глауконіту зафіксовано і в основі вапнякових глин іпрського ярусу, що також залягають на нерівній, хвилястій поверхні мергелів танету, утвореній унаслідок підводного розмивання. На контакті цих порід виявлено скупчення глауконіту у вигляді окремих зерен розміром 0,01–0,50 мм овальної, округлої, ниркоподібної, неправильної форми та різноманітних за формою і розміром стяжнів фосфориту [2], а також численні уламки викопної фауни [3].

Для виділення глауконіту із зазначених порід виконано їхній гранулометричний аналіз. Породи після дроблення поміщали у фарфорові чашки, заливали водою і в процесі їхнього розмокання розтирали гумовим корком. Дезінтегровані частинки переводили в циліндричні скляні ємності для відмулювання. Унаслідок цього аналізу глинисту фракцію <0,01 мм відділено від піщано-алевритової фракції >0,01 мм. Піщано-алевритову фракцію після висушування на повітрі розсівали на ситах на фракції 0,5–2,0, 0,25–0,50, 0,10–0,25 і 0,01–0,10 мм. Для дослідження відібрано фракції 0,10–0,25 і 0,25–0,50 мм. З них зерна глауконіту (рис. 1) виділяли за допомогою електромагніту й під бінокуляром. Для вивчення структурних особливостей глауконіту, зокрема, змішаношаруватих утворень та домішок інших мінералів, застосовано рентгенівський аналіз*.

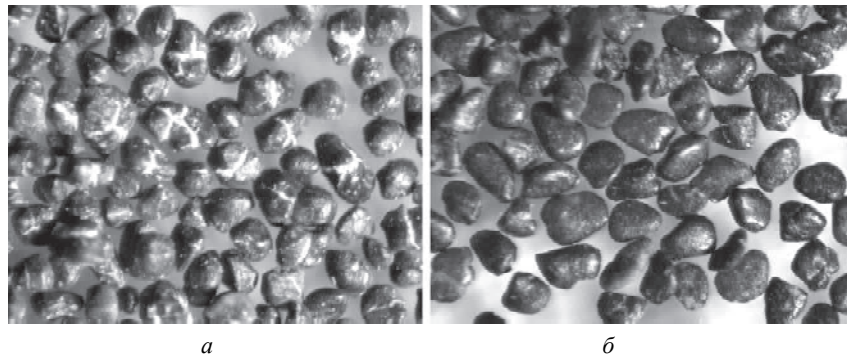


Рис. 1. Форма зерен глауконіту фракції 0,25–0,50 мм, виділеної з карбонатних глауконітовмісних глин іпрського ярусу (а) та кишень розмиву на межі відкладів верхнього маастрихту і дату (б); $\times 80$.

На дифрактограмах досліджуваних зерен глауконіту зареєстровано відбиття 1,00, 0,453, 0,435, 0,413, 0,363, 0,334, 0,267, 0,258, 0,240, 0,226, 0,221, 0,215 нм та ін. (рис. 2). Крім них, на дифрактограмах проби 17 є відбиття домішки апатиту (0,345, 0,306, 0,278, 0,269, 0,262 нм), а проби 11 – кальциту (0,303 нм). Відбиття з $d_{060} = 0,1510$ нм свідчить про те, що глауконіт є гідрослюдою діоктаєдричного типу. Досліджувані проби глауко-

*Аналізи виконали Наталія та Андрій Дворянські у міжкафедральній лабораторії рентгеноструктурного аналізу геологічного факультету, за що ми їм щиро вдячні.

ніту відрізняються між собою за ступенем упорядкованості структури і за вмістом мікроблоків (доменів) монтморилоніту. Відбиття $d_{001} = 1,0$ нм глауконіту-11 асиметричніше порівняно з глауконітом-17, і його крило з боку малих кутів ускладнене додатковими відбиттями 1,04, 1,10, 1,13 нм та підняте вверх. Це свідчить про те, що структура глауконіту-11 менш упорядкована й містить більшу кількість мікроблоків монтморилоніту. Структура глауконіту-17 ліпше впорядкована і містить незначну кількість мікроблоків монтморилоніту (відбиття 1,04, 1,17 нм слабо виражені), а відбиття $d_{001} = 1,0$ нм чіткіше й більш симетричне.

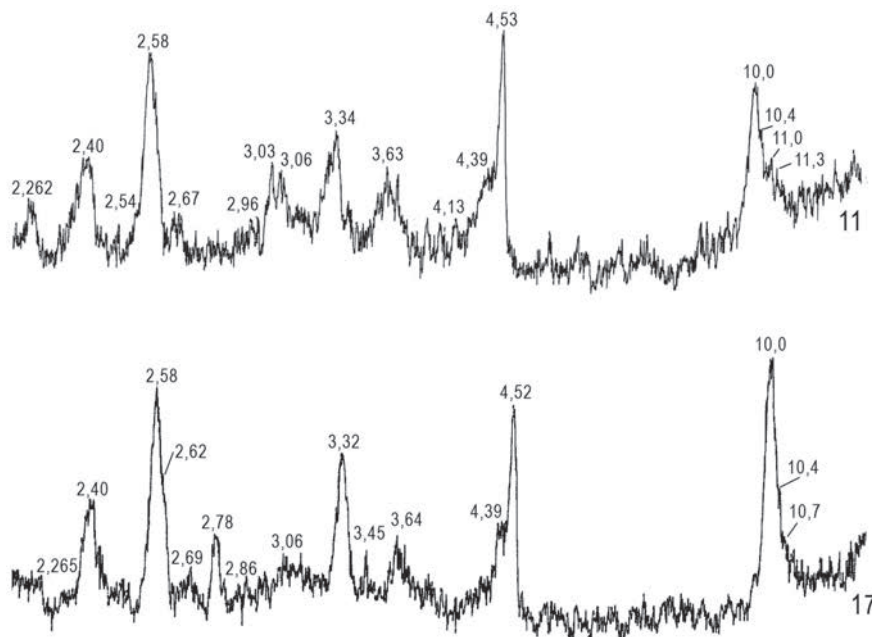


Рис. 2. Дифрактограми глауконіту-11 та -17 з палеогенових відкладів Криму (значення відбиттів наведено в ангстремах).

Імовірно, глауконіт з кишень розмиву, що розміщені на межі крейдових і палеогенових відкладів, перевідкладений і перекристалізований, тоді як глауконіт з контакту між відкладами танету й іпру – аутигенний. Це підтверджене й тим, що зерна глауконіту-11 місять тріщини синерезису, тоді як у зернах глауконіту-17 таких тріщин майже нема (див. рис. 1).

Для вивчення мінерального складу речовини, що заповнює тріщини синерезису розміром до 0,03 мм, зерна глауконіту роздавлювали під бінокляром і виділений білий порошок переносили голкою на окреме предметне скло. Відібраний таким способом у незначній кількості матеріал віддавали на рентгенівський аналіз*.

На одержаній дебаєграмі є інтенсивні лінії кварцу (0,3331 нм) і кальциту (0,3026 нм), а також слабкі лінії 0,248, 0,228, 0,204 нм.

*Камера РКУ-114 мм; FeK_{α} -випромінювання трубки БСВ-8; режим знімання – 40 кВ, 14 мА, час експозиції – 8 год.

Мікроструктуру кримського глауконіту досліджували на сканувальному електронному мікроскопі JEOL-T220A на кафедрі фізики Землі геологічного факультету. Як бачимо з одержаних фотографій (рис. 3, 4), мікроструктура глауконіту пориста. Вона складена з численних різних за формою мікрокристалів, між якими є мікропорожнини. З поверхні зерен глауконіту структура сітчаста, волокнистоподібна, а внутрішня – пластинчаста, пластівцеподібна та короткостовпчаста, сітчаста. Зазначимо, що за формою пластинчаста мікроструктура кримського глауконіту-11 подібна до структури глауконіту з осадових порід інших регіонів (рис. 5) [11].

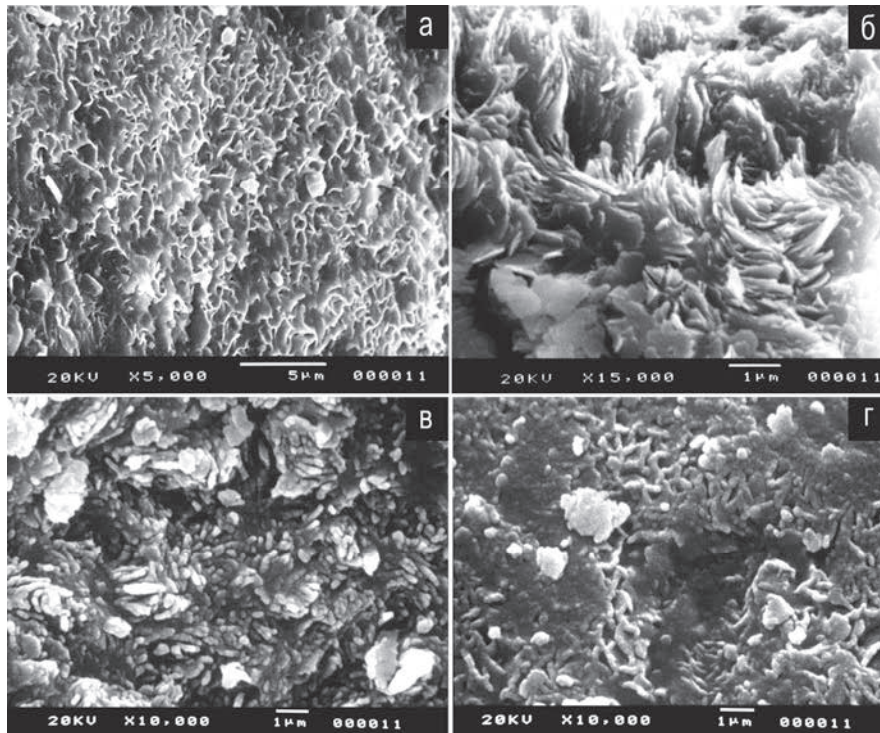


Рис. 3. Мікроструктура глауконіту-11 під сканувальним електронним мікроскопом:

a – поверхнева; *б-г* – внутрішня: *б* – пластинчаста, пластівцеподібна, *в* – короткостовпчаста, *г* – сітчаста.

А. Цимбальникова зі співавт. [10] вивчала форму частинок глауконіту за допомогою електронного мікроскопа УЕМ-7 методом суспензії. Вона виділила три основні форми кристалітів: планкоподібні, або стрічкові, тонкоплитчасті, або пелюсткові, і тонколускуваті, або пластівцеподібні.

Чималий інтерес становлять результати вивчення глауконіту як сорбенту радіонуклідів [5, 6 та ін]. Зокрема, Ю. Козуб зі співавт. [5] вивчав сорбцію радіоактивних ізотопів ^{90}Sr та ^{137}Cs із штучно підготовлених розчинів глауконіту, що містився в незбагачених глауконітовмісних породах Поділля. Дослідники з'ясували, що поглинання ^{137}Cs активніше, ніж ^{90}Sr і в разі десорбції ^{137}Cs майже не вимивається. На їхню думку, радіоактивний ізотоп цезію фіксується в міжшарових проміжках глауконіту і супутніх мінералів.

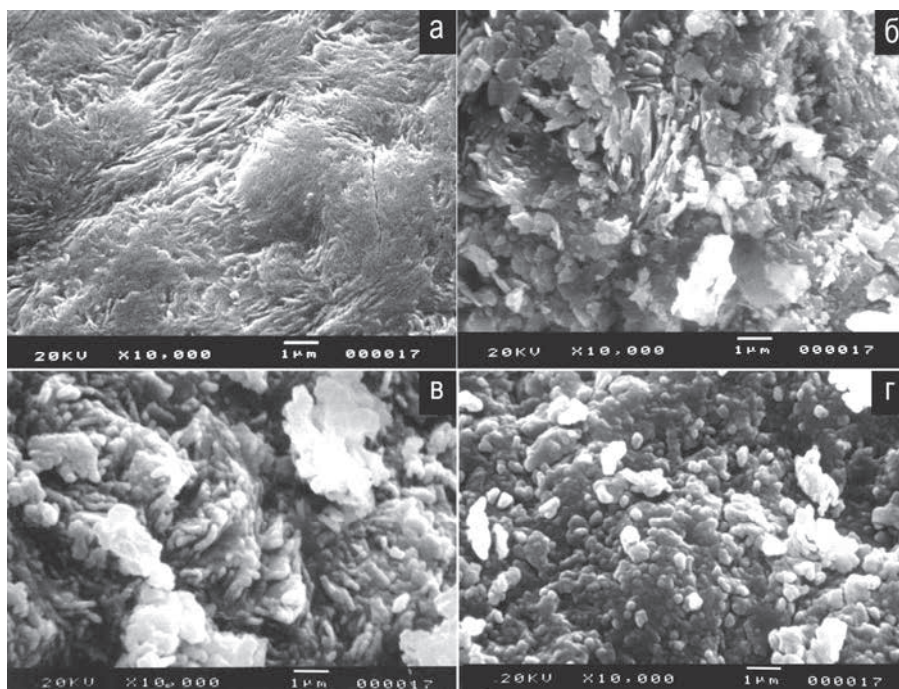


Рис. 4. Мікроструктура глауконіту-17 під сканувальним електронним мікроскопом:
а – поверхнева; б-г – внутрішня: б – пластинчаста, в, г – короткостовпчаста.

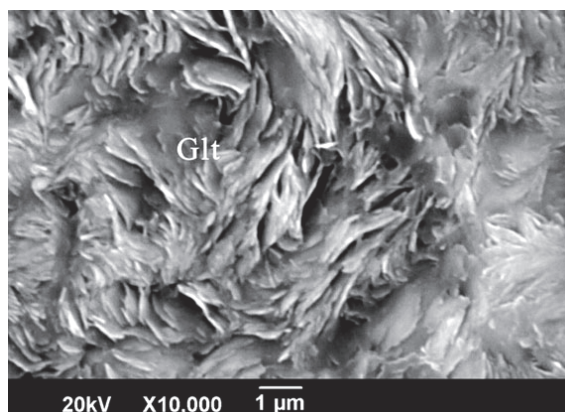


Рис. 5. Мікроструктура глауконіту, за [11].

Детальніше поглинання зазначених радіонуклідів із водних розчинів мономінеральними фракціями глауконіту розміром 0,50–0,05 і 0,05–0,01 мм (сеноманські відклади Середнього Придністер'я) вивчала У. Феношин зі співавт. [6]. З'ясовано, що різні за розміром фракції глауконіту за ефективністю очищення розчинів, забруднених ^{90}Sr і ^{137}Cs , практично не відрізняються. Більша частина сорбованого глауконітом ^{90}Sr піддається десорбції, тобто міститься в мінералі в іонно-обмінній формі, а третина – у

необмінній. Автори також висловили припущення, що ^{90}Sr перебуває в міжшаровому просторі глауконіту. Ступінь десорбції ^{137}Cs значно нижчий. Причину цього явища дослідники не з'ясували [6].

На підставі вивчення мікроструктури глауконіту на сканувальному електронному мікроскопі можна дійти висновку, що цезій, як крупний катіон, входить у мікропорожини, що є між кристалітами глауконіту, міцно в них утримується й тому з них практично не вимивається.

Важливим є питання щодо умов утворення глауконіту. На підставі аналізу літературних даних і власних досліджень з'ясовано, що головним джерелом силіцію, заліза й алюмінію, необхідних для утворення глауконіту, є гідротермальні розчини. Вони надходили в морські седиментаційні басейни в процесі підводного вулканізму й по розломах. Основним джерелом калію і магнію, потрібних для формування глауконіту, була морська вода. Утворення глауконіту в донних осадах морських басейнів відбувалося і в процесі гальміролізу пірокластичного матеріалу, головно вулканічного попелу, що переносився з місць виверження вулканів повітрям або річковими водами [1]. Тому не дивно, що глауконіт у значній кількості поширений лише в окремих частинах розрізу відкладів осадових порід, формування яких відбувалося в періоди прояву вулканізму й активізації тектонічних розривних порушень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. Глауконіт, сколіт, селадоніт: кристалохімія, номенклатура, систематика, умови утворення / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 1. – С. 38–51.
2. Білоніжка П. Фосфорити з палеогенових відкладів Криму / П. Білоніжка, Ю. Дацюк // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2011. – Вип. 25. – С. 114–124.
3. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма (стратиграфия кайнозоя, магматические, метаморфические и метасоматические образования) / [Под ред. О. А. Мазаровича, В. С. Милеева]. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 156 с.
4. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма. Стратиграфия мезозоя / [Под ред. О. А. Мазаровича, В. С. Милеева]. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 167 с.
5. Глауконіти Поділля – сорбенти радіонуклідів / Ю. Б. Козуб, О. І. Матковський, А. Ю. Сеньковський, Ю. І. Федоришин // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 1998. – Вип. 13. – С. 139–142.
6. Глауконіти – природні сорбенти радіоіотопів стронцію та цезію / У. І. Феношин, О. В. Цьонь, Ю. О. Ольховик [та ін.] // Мінерал. журн. – 1995. – № 3. – С. 97–102.
7. Минералы : [Справочник] : [Слоистые силикаты (каолиновые минералы, серпентины, пирофиллит, тальк, слюды)] / [Гл. ред. Ф. В. Чухров]. – М. : Наука, 1992. – Т. 4, вып. 1. – 599 с.
8. Муравьев В. И. Гетерогенность состава глауконитовых зерен / В. И. Муравьев, Б. И. Воронин // Литология и полезные ископаемые. – 1975. – № 3. – С. 74–84.
9. Николаева И. В. Микронеоднородность минералов группы глауконита и ее геологическая интерпретация / И. В. Николаева, М. Ю. Каменева, З. В. Бородаевская // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 259, № 4. – С. 939–941.

10. Цибальникова А. Электронно-микроскопическое изучение формы кристаллов глауконита / А. Цибальникова, В. А. Дриц, А. Л. Дмитрик // Литология и полезные ископаемые. – 1973. – № 1. – С. 121–127.
11. Mineralogical characteristics and geological significance of Albian (Early Cretaceous) glauconite in Zanda, southwestern Tibet, China / Xiang Li [et al.] // Clay Minerals. – 2012. – Vol. 47. – P. 45–58.
12. Welton J. E. SEM Petrology Atlas / Joann E. Welton. – American Association of Petroleum Geologists, 1984. – 237 p.

*Стаття: надійшла до редакції 30.10.2013
прийнята до друку 29.11.2013*

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF GLAUCONITE FROM CRIMEAN PALAEOGENE ROCKS

P. Bilonizhka, Yu. Datsyuk

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

Distribution of glauconite in Crimean Palaeogene sedimentary rocks, mineral composition of its granular aggregates, peculiarities of its structure, microstructure and genesis are presented. It has been revealed (based on diffractometry analysis) that the structure of glauconite is layer-mixed one, thus it is characterized by various degree of order depending on its formation conditions. The study of glauconite granules microstructure by means of scanning electron microscope shows that high sorption capacity of glauconite, which was described by many researchers, is caused not only by the structure of its mica and montmorillonite interlayer spacing, as previously assumed, but the peculiarities of its microstructure as well. Glauconite has been formed from the volcanic products.

Key words: glauconite, mixed-layer phase, microstructure, sorption capacity, Palaeogene, Crimea.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЛАУКОНИТА ИЗ ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КРЫМА

П. Білоніжка, Ю. Дацюк

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

Приведено результаты изучения глауконита из палеогеновых отложений Крыма (распространение, строение, минеральный состав зернистых агрегатов, особенности структуры и микроструктуры, генезис). На основании дифрактометрического анализа выяснено, что структура глауконита смешаннослойная, ей присуща различная степень упорядоченности в зависимости от условий образования минерала. Результаты исследования микроструктуры глауконита на сканирующем электронном микроскопе свидетельствуют, что описанная многими исследователями высокая сорбционная способность глауконита обусловлена не только строением его слюдистых и монтмориллонитовых межслоевых промежутков, как считали, но и особенностями его микроструктуры. Образование глауконита происходило из продуктов вулканизма.

Ключевые слова: глауконит, смешаннослойная фаза, микроструктура, сорбционная способность, палеоген, Крым.