

ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ТРЕПЕЛОВ В МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ НА ЮГО-ВОСТОКЕ БАШКОРТОСТАНА

© 2018 г. В. Ф. Юлдашбаева, В. М. Горожанин, С. В. Мичурин

Институт геологии УФИЦ РАН, г. Уфа

Введение

Месторождения опок и трепелов довольно многочисленны на территории республики Башкортостан [1], но немногие из них пока получили широкое практическое значение. Трепел — опаловая порода осадочного происхождения, высокие сорбционные показатели которой позволяют использовать ее в самых разных областях. Она может иметь тонкозернистую или скрытокристаллическую структуру, текстура может быть однородной или слоистой. В зависимости от количества органических примесей и наличия оксидов железа цвет трепелов меняется от белого до светло-желтого. Трепел, так же как опока и диатомит, имеет пористую структуру и высокие показатели дисперсности, поэтому находит применение как качественное термоизоляционное сырье [2]. В сухом и молотом виде трепел может быть использован в составе сухих строительных смесей в качестве активного микронаполнителя. Трепел также используется для изготовления кирпичей, применяемых для теплоизоляции стен и заполнения каркасов зданий.

В пределах Башкортостана имеются проявления опок и опоквидных трепелов. Особенно широким распространением они пользуются на восточном склоне Башкирского Урала, в Хайбуллинском районе. По данным А.Л. Яншина, П.Л. Безрукова и А.Г. Фокина, здесь эти породы приурочены к морским палеогеновым отложениям, образуя среди них два более или менее постоянных горизонта, разделенные между собой глинами и песками с прослоями песчаников (мощностью от 7 до 22 м). В Хайбуллинском районе опоки и опоквидные трепела развиты в западной части, между реками Сакмарой и Таналыком. Отсюда они уходят далеко на юг за пределы Башкортостана. К северу, в бассейне р.р. Каин-Кабак и Дергамыш, опоки постепенно переходят в плотные опоквые и опоково-кремнистые глауконитовые мелкозернистые, плитчатые песчаники, раскалывающиеся на кубические отдельности. Мощность этих пород здесь не превышает 5 м. Западнее, в районе с.с. Федосеевского, Ново-Симбирского и Пойма, опоки также становятся более песчанистыми и глауконитовыми [1].

В последнее время исследователи интенсивно изучают новые природные материалы. Одним из них является трепел, который обладает большой пористостью, высокой тепло- и звукоизоляцией. В этой связи целью данной работы являлось изучение минерального и химического состава трепела из проявления, расположенного в меловых отложениях маастрихтского яруса на левом берегу р. Каин-Кабак примерно в 5 км от места ее впадения в р. Бака (рис. 1). Трепела и опоки выходят здесь в виде пласта около 6–8 м мощностью.

Методы исследований

Рентгенофлуоресцентный анализ проводился на спектрометре VRA-30 («Карл Цейсс», Германия) в ИГ УФИЦ РАН (г. Уфа) с использованием рентгеновской трубки с W-анодом (30 кВ, 40 мА). Истертую пробу весом 5 г со связующим (5 капель ПВС-8) прессовали при давлении 25–27 т/см² на подложке из борной кислоты. Предел обнаружения при измерении SiO₂, Al₂O₃ составлял 0.1 мас.%; TiO₂, Fe₂O₃, MnO, CaO, K₂O, P₂O₅, S_{общ} — 0.01 мас.%; MgO — 0.2 мас.%; редких элементов — 0.001 мас.%.

Термогравиметрический анализ выполнен на дериватографе Q-1500 (МОМ, Венгрия) в ИГ УФИЦ РАН (аналитик Т.И. Черникова). Нагрев образца навеской 500 мг осуществлялся в воздушной среде от 20 до 1000 °С со скоростью 10 °С в мин.

Рентгенофазовое изучение порошковых проб проведено на дифрактометре ДРОН-4-07 в ИПСМ РАН (аналитик В.А. Попов) в CuK α -излучении (40 кВ; 30 мА), размер щелей 2–4–0.25 мм.

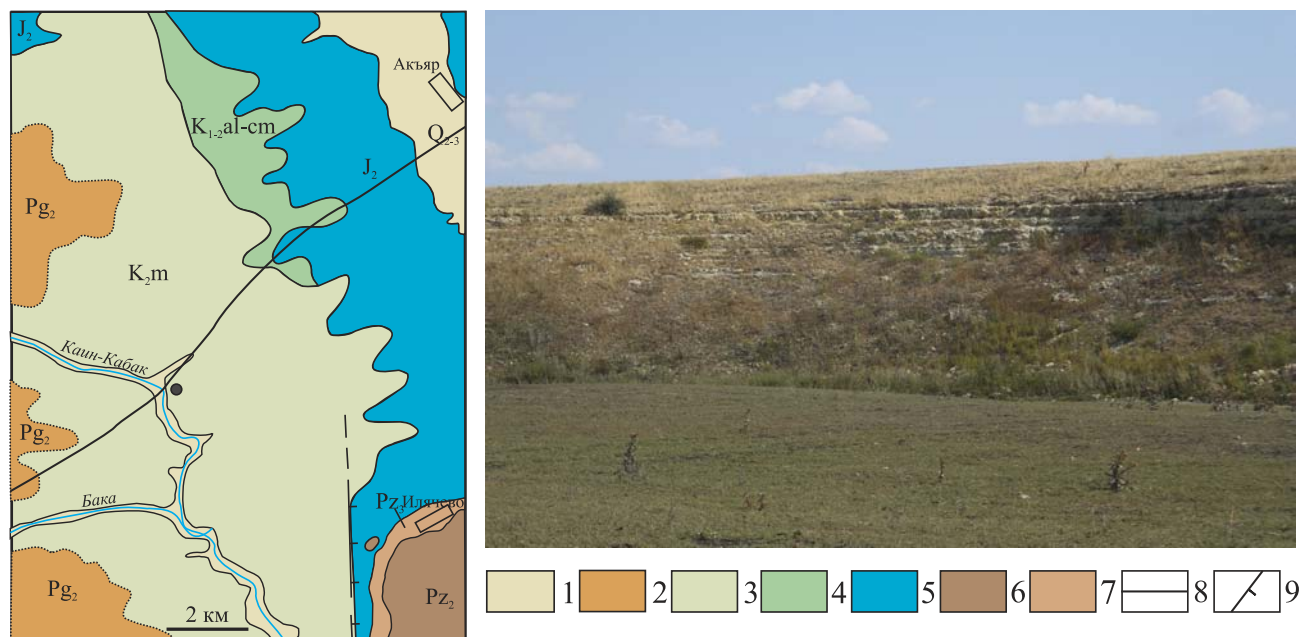


Рис. 1. Геологическая схема меловых и палеогеновых отложений в районе пос. Акъяр на юго-востоке Башкортостана и выход слоя опок и трепелов в береговом обрыве р. Каин-Кабак (место отбора образца на схеме отмечено точкой)

Условные обозначения: 1 — четвертичные отложения, Q_{2-3} ; 2 — палеогенные отложения, Pg_2 ; 3–4 — меловые отложения: верхний отдел, K_{2m} ; нижний — верхний отделы, $K_{1-2al-sm}$; 5 — среднеюрские отложения, J_2 ; 6–7 — палеозойские отложения: верхнепалеозойские интрузии, Pz_3 ; среднепалеозойские интрузии, Pz_2 ; 8 — автодорога Акъяр—ст. Сара, 9 — тектонический разлом.

Для качественного и количественного фазового анализа использовали рентгенограммы, полученные на дифрактометре ДРОН-4 в котором реализован фокусный метод (схема гониометра «Брэгг-Брентан»). Съемка проводилась с использованием $Cu\ K\alpha$ излучения и плоского графитового монохроматора на отраженном пучке. Для расчетов использовалась длина волны $K\alpha_1 = 1.54060 \text{ \AA}$, полученная при напряжении и токе на рентгеновской трубке 40 кВ и 40 мА, соответственно. Съемка осуществлялась с шагом 0.02° и с временем счета, равным 10 с.

Результаты исследования и их обсуждение

Макроскопически отобранный для изучения образец представляет собой пятнистую породу, в которой есть светлые, просвечивающие участки, сцементированные кремниевым (халцедоновым) цементом, и участки, часто с резкими очертаниями, сложенные полупросвечивающим материалом возможно битуминозно-карбонатно-глинистого(?) состава. По результатам микроскопического изучения, образец представляет собой агрегат кремнистых остатков раковин фитопланктона — диатомовых водорослей, которые погружены в кремнисто-карбонатный скрытокристаллический цемент. Раковины представляют собой сложенные халцедоном рогульки, ажурные скелеты, многокамерные раковины конической формы и спикүлоподобные трубочки с центральным отверстием (рис. 2). По форме раковин органогенных остатков предполагается наличие таких видов диатомей как *Triceratium* sp., *Trinacria* sp., распространенных в палеоценовых отложениях Поволжья и Западной Сибири.

Полости раковин и центральные каналы трубочек заполнены буроватым слабопросвечивающим веществом, похожим на битум, а также скрытокристаллической карбонатной массой. Очертания раковин чаще всего нечеткие, «разъединенные», размеры их различны: максимальный диаметр многокамерных форм достигает 0.3 мм, удлиненных трубкообразных — 0.06 мм при длине раковины до 0.6 мм. Однако обычно размеры раковин значительно меньше и очень редко встречаются

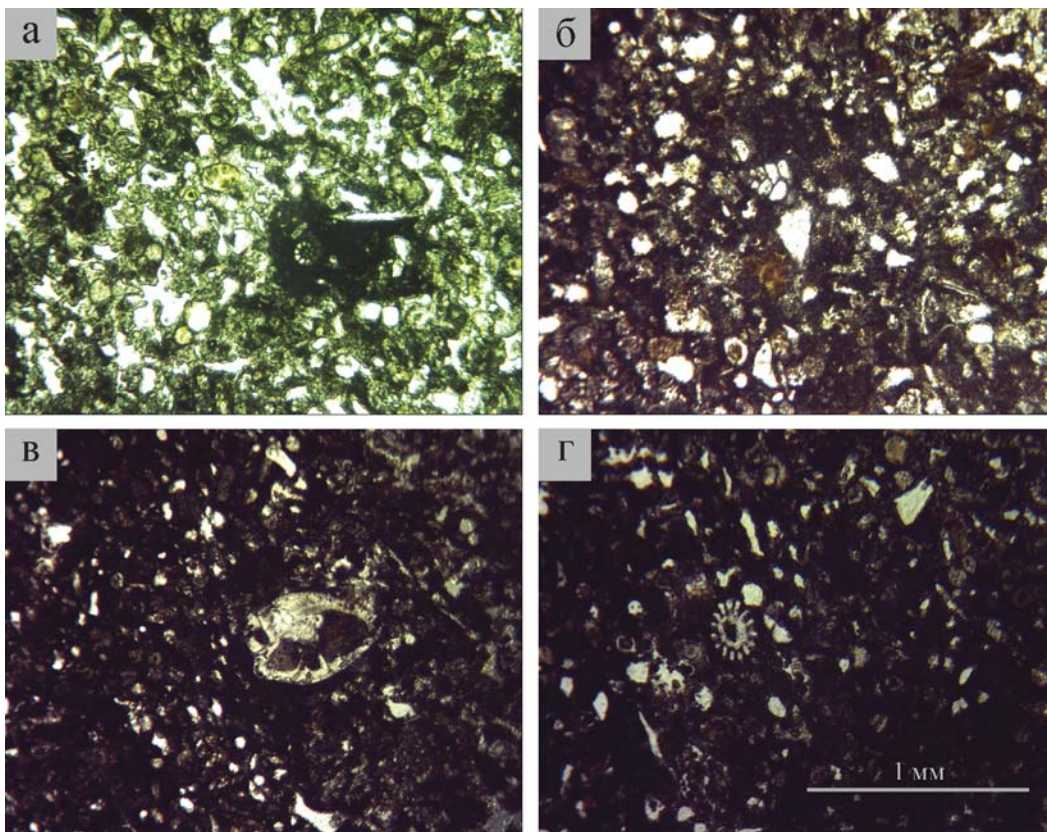


Рис. 2. Кремнистые реликты мелких раковин диатомей в трепеле с кремнистым (а) и непросвечивающим карбонатно-битуминозно-глинистым (б–г) цементом

раковины несколько более крупного размера, которые также сложены агрегатом микрокристаллов кварца — халцедоном. Часто в цементе видны только реликты камер.

В обнажении также были обнаружены крупные раковины аммоноидей (до 15 см в диаметре) с полностью окремненным устьем.

По результатам микроскопического изучения генезис породы представляется следующим. Породы накапливались как биогенный продукт жизнедеятельности диатомовых планктонных водорослей в морском пиконтинентальном бассейне с повышенной биопродуктивностью.

В химическом составе изученного образца установлено высокое содержание SiO_2 (47.59 мас.%) и CaO (27.25 мас.%) (табл.). По содержанию основных петрогенных окислов он отвечает составу трепелов, приводимому в работе [3].

Для сравнительного анализа мы определили химический состав высокопористого теплоизоляционного изделия (см. табл.), полученного методом низкотемпературного вспенивания по трепелопоповому сырью из Оренбургской области. Оно представляет собой легкий строительный материал высокой прочности, годный для использования в несущих строительных конструкциях, что было доказано исследованиями, проведенными в 2009 г. в г. Орле. По химическому составу исследуемый образец очень близок высокопористому теплоизоляционному изделию. Однако обращает на себя внимание, что в нашем образце содержания $S_{\text{общ}}$, P_2O_5 и большинства микроэлементов (Sc, V, Cr, Ni, Zn, Rb), которые могут быть «вредными» примесями, значительно ниже, чем в теплоизоляционном изделии. Только содержание Nb в исследуемом образце оказалось значительно более высоким. Рентгено-флуоресцентным анализом ниобий в случае его высоких концентраций более 100 г/т и выше определяется хорошо, вместе с тем остается непонятным какой минерал в исследуемой породе является его носителем и это требует дополнительного исследования.

По результатам рентгенофазового анализа установлено (рис. 3), что главными минералами, которыми сложена исследуемая порода, являются кальцит (50–60%) и кварц (30–40%). Отмечаются

Таблица

**Химический состав (мас. %) трепела из меловых отложений на р. Каин-Кабак
и содержание в нем редких элементов (г/т)**

Окислы и элементы	Исследуемый образец	Трепелы, по [3]	Образец изделия из вспененного кремнистого материала
SiO ₂	47.59	35.3–86.7	45.7
TiO ₂	0.03	–	0.16
Al ₂ O ₃	1.91	2.5–11.6	2.1
Fe ₂ O ₃	1.22	0.3–3.4	2.17
MnO	0.03	–	0.01
MgO	<0.20	0.2–1.6	<0.20
CaO	27.25	0.4–31.2	1.56
K ₂ O	0.36	0.85–2.1	0.72
P ₂ O ₅	0.06	–	0.24
S _{общ}	0.06	–	0.11
Sc	6.00	–	90.85
V	<10	–	27.83
Cr	24.31	–	58.68
Co	<10	–	<10
Ni	17.86	–	38.57
Cu	<10	–	<10
Zn	6.91	–	46.25
Rb	28.40	–	49.98
Sr	465.00	–	296.96
Zr	132.67	–	136.18
Nb	132.06	–	16.34
Ba	166.03	–	37.26
Cl	683.92	–	763.08

следовые содержания (<1%) мусковита и хлорита. Возможно, присутствует небольшая примесь гетита. Кварц представлен двумя фазами: а) преимущественно аморфной фазой тридимит-кристо-балитового ряда, которая на дифрактограмме образует характерное гало в области 20–23 Брэгговских углов (см. рис. 3); б) кристаллическим кварцем, который составляет приблизительно четвертую часть от его общего количества. Дифрактограмма представляет собой графическую зависимость распределения интенсивности отраженных от образца рентгеновских лучей при изменении угла отражения. Если вещество кристаллическое, то на рентгенограмме наблюдается ряд четких максимумов, а если вещество аморфное, то в области малых углов пики становятся размытыми и появляется гало, что наблюдается и в нашем случае.

Проведенный термогравиметрический анализ подтверждает результаты рентгенофазового изучения минерального состава образца. Как известно, термический анализ основан на изучении тепловых эффектов, происходящих в результате физико-химических превращений веществ при изменении их температуры и сопровождающихся выделением (экзотермические эффекты) или поглощением (эндотермические эффекты) тепла. В исследуемой породе четко фиксируются эндотермический эффект при температуре 850 и экзотермический — при 910 °С. Отмечается также сравнительно слабый эндотермический эффект при 90 °С с потерей веса около 3%. Общая потеря веса в образце равна примерно 25.3%. Эти данные указывают на то, что основным минералом в образце является кальцит, количество которого составляет приблизительно 50%. Следует отметить, что на термограмме отсутствует характерный эффект при 573 °С, обусловленный кристаллической перестройкой кварца, так называемым α - β переходом, который сопровождается поглощением тепла. Это указывает на отсутствие или малое количество кристаллической фазы кварца в образце.

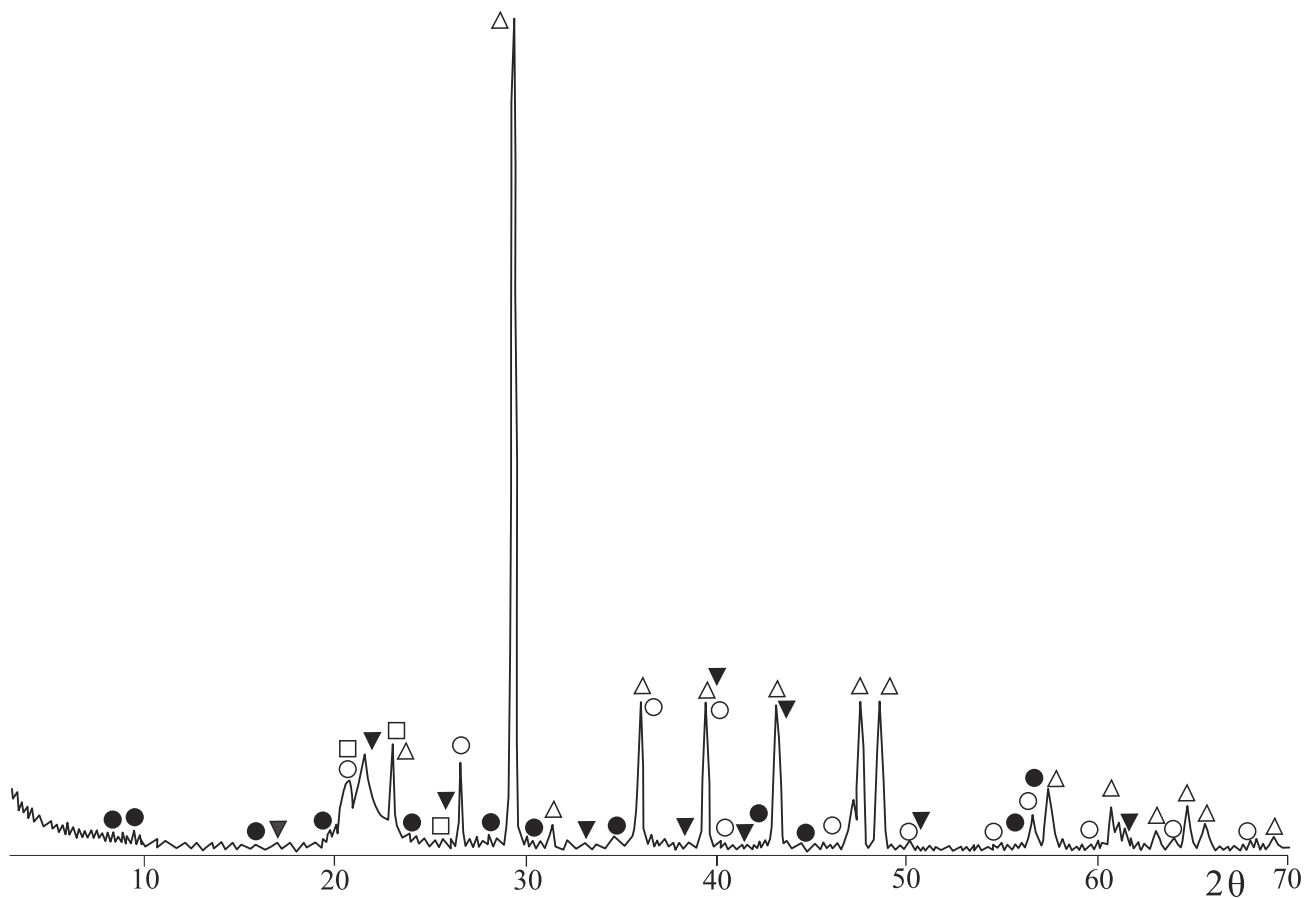


Рис. 3. Дифрактограмма трепела из меловых отложений на р. Каин-Кабак

Условные обозначения: Δ — кальцит, ○ — кварц, □ — тридимит, ● — мусковит, ▼ — гетит(?)

Кроме того, следует отметить, что экзотермический эффект при 910°C , подобный зафиксированному в исследуемой породе, характерен для марганцевистых кальцитов с высоким содержанием в них MnO . В нашем случае содержание в породе MnO крайне низкое и составляет около 0.03 мас. % и, следовательно, такой термический эффект не может быть связан с концентрацией марганца в кальците и обусловлен другой причиной. Наиболее вероятно, что такой причиной является присутствие в породе большого количества аморфного кварца, с которым в процессе нагрева происходило химическое взаимодействие кальцита. В присутствии кремнезема эффект диссоциации CaCO_3 нередко переходит непосредственно в экзотермический эффект образования силиката кальция, завершающий начавшуюся задолго перед тем реакцию между CaCO_3 и кремнеземом, но не отражающуюся на кривой дифференциального термического анализа (ДТА) вследствие того, что при этой реакции больше тепла затрачивается на выделение углекислоты, чем выделяется его при образовании силиката, поэтому суммарный итог складывается в пользу эндотермического отклонения кривой ДТА [4]. Особенно эффектные экзотермические эффекты, завершающие диссоциацию CaCO_3 , дают многие карбонатные илы, в которых, вероятно, вследствие исключительно высокой дисперсности материала происходит интенсивное взаимодействие между реагирующими веществами.

Выводы

Исследованная осадочная порода — трепел карбонат-кремнистого состава, широко распространенная на юго-востоке Башкортостана и в прилегающей части Оренбургской области сложена кальцитом и кварцем. Кварц представлен двумя фазами, кристаллической и преимущественно аморфной фазой тридимит-кристобалитового ряда. Отмечаются следовые содержания мусковита

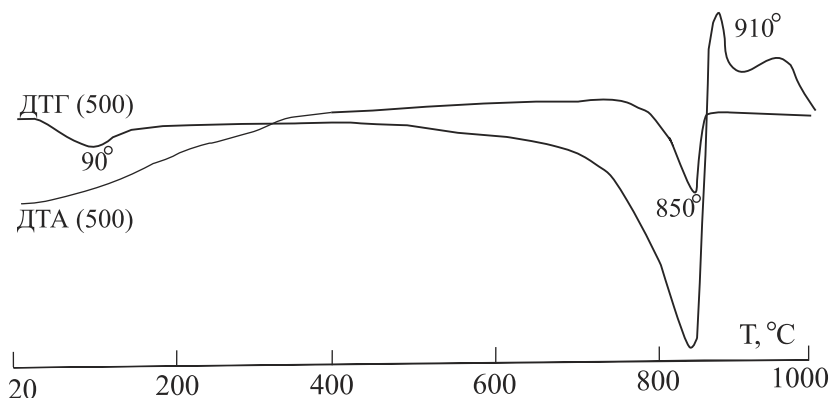


Рис. 4. Термограмма трепела из меловых отложений на р. Каин-Кабак

и хлорита. Концентрации $S_{\text{общ}}$, P_2O_5 и элементов-примесей (V, Cr, Ni, Zn Sc), присутствие которых может в ряде случаев считаться вредными, находится на низком уровне. Это предполагает широкий спектр использования изделий, которые могут быть получены из этого природного материала. Он обладает не только хорошими сорбционными свойствами, что предполагает его традиционное использование в качестве сорбента, но и благодаря своим природным характеристикам (сложению из мельчайших опал-халцедоновых частиц — реликтов кремнистых раковин диатомей), вероятно, может быть использован для получения пористого теплоизоляционного материала современными низкочастотными методами низкотемпературного вспенивания с высокими прочностными характеристиками.

Природа высокого содержания Nb, установленного в образце трепела, остается неясной; для ее выяснения требуется проведение дополнительных исследований.

Благодарности. Авторы выражают искреннюю признательность А.И. Василевскому за помощь в интерпретации данных рентгенофазового анализа.

Литература:

1. Вахрушев Г.В. Строительные материалы минерального происхождения Башкирской АССР. — Уфа: Башгосиздат, 1936. — 189 с.
2. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты) / Под ред. У.Г. Дистанова. — Казань: Татарское книгоиздательство, 1976. — 412 с.
3. Сенник Н.А., Мешков А.В., Виноцкий А.Л. Получение высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе диатомита путем низкотемпературного вспенивания // Техника и технология силикатов. — 2012. — Т. 19, № 4. — С. 6–12.
4. Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. — М.: Наука, 1964. — 168 с.