

**О РАЗНОЙ ПРИРОДЕ КАОЛИНИТА В ПОРОДАХ УГЛЕННОЙ ТОЛЩИ
ПАВЛОВСКОГО БУРОУГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ПРИМОРСКИЙ КРАЙ**

Э.Л. Школьник*, Е.А. Жегалло, В.М. Новиков*****

**Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

***Палеонтологический институт РАН, г. Москва*

****Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва.*

С использованием современных методов исследования, включающих электронную микроскопию, в глинистой составляющей угленосных отложений Павловского бурогоугольного месторождения в Приморском крае установлены три морфогенетических типа каолинита. Каолиниты-1 образуют вермикулярные, а каолиниты-2 – тонкопластинчатые кристаллы, являющиеся продуктами механического переотложения образований различных зон профиля коры выветривания пород фундамента. Каолиниты-3 образованы диагенетически, формируют полные биоморфозы по углефицированным растительным остаткам и легко разрушаются вследствие окисления. Эти данные следует учитывать при оценке каолинсодержащих пород в качестве минерального сырья.

Ключевые слова: генетические типы каолинитов, угленосные слои, Павловское месторождение, Приморский край.

ВВЕДЕНИЕ

Павловское бурогоугольное месторождение расположено в юго-западной части Приморского края и приурочено к одноименной мульде, вытянутой в широтном направлении. Геология и стратиграфия месторождения хорошо изучены и освещены в литературе [1, 2, 6]. Вместе с тем, дискутируется вопрос о возрасте основной угольной залежи месторождения. Одни исследователи полагают, что она образовалась в миоцене [1], другие – в среднем палеогене [2, 10]. Авторы придерживаются второй точки зрения и считают, что возраст основной угольной залежи эоцен-раннеолигоценный. Перекрывающие породы по палинологическим данным подразделяются на две пачки – позднеолигоценного–раннемиоценового и позднемиоценового–плиоценового возрастов [1]. В значительно меньшей степени исследованы подстилающая угленосные отложения кора выветривания (КВ) метаморфических и магматических пород фундамента впадины и песчано-глинистые составляющие самой угленосной толщи [4, 5]. Вместе с тем, эти образования могут представлять значительный интерес в качестве каолинового, кварцевого и полевошпатового сырья, что позволит рассматривать Павловское месторождение как комплексное [5, 8]. Наиболее интересным объектом можно считать као-

лины месторождения, которые, однако, до сих пор специально не изучались. Авторы попытались восполнить этот пробел хотя бы в первом приближении.

МАТЕРИАЛ

Одним из авторов (В.М. Новиковым) изучены алевролиты, аргиллиты и глинистые песчаники, подстилающие и перекрывающие основную угольную залежь разреза Павловский-2. В западной части разреза (по состоянию на август 1991г.) обнажаются (снизу вверх): 1 – каолиновая КВ гранитов (видимая мощность более 10 м); 2 – серые, обогащенные растительными остатками аргиллиты (3–5 м); 3 – первый угольный пласт (5 м); 4 – серые с детритом аргиллиты (2–3 м); 5 – второй угольный пласт (2 м); 6 – надугольная пачка, сложенная переслаивающимися алевролитами и глинистыми песчаниками (10–15 м). Слои 1–2 прислонены к КВ, вышележащие ее перекрывают.

Детальному изучению подверглись подугольные (поздний эоцен–ранний олигоцен) аргиллиты, в том числе содержащие растительные остатки (обр. 91053, 91053а), надугольные (поздний олигоцен–ранний миоцен) глинистые песчаники (обр. 91055, 91056), с прослоями и линзами алевролитов (обр. 91057).

МЕТОДИКА

Наряду с традиционными методами изучения – термическим, дифрактометрическим, ИК спектрометрическим анализами (выполнены в ИГЕМ РАН) – использовалась электронная микроскопия. В частности, применялся просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) IEM-100 C, оснащенный сканирующим блоком Asid-4c, микронзондовой приставкой Keveх и гониометром наклона образцов на 60° (ИГЕМ, аналитики Н.Д. Самогоин, Л.О. Мазина). Изучение в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Cam-Skan-4, совмещенном с одноканальным спектрометром Sbs-50M "НПО-Юни-Эксперт", выполнено в ПИН РАН Е.А. Жегалло и Э.Л. Школьником. Результаты анализов представлены в виде энергодисперсионных спектров (ЭДС), существенно близких к полуколичественным. Изучались сколы образцов, предварительно напылявшихся золотом. Химические анализы выполнены в ИГЕМ (аналитики С.А. Горбачева, С.И. Вронская). Методом отмучивания были выделены глинистые фракции размерностью 0,02 и 0,002 мм. Системы измерения стандартные.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ

Исследованные аргиллиты – серые, плотные, плохо размокающие в воде. Серый цвет обусловлен тонкодисперсным углефицированным растительным детритом. Кроме этого присутствуют обломки черной обуглившейся древесины, а также обрывки растительных тканей. В породах часты зеркала скольжения, характерен раковистый излом. Под бинокляром слабо различима войлочная текстура. В оптическом микроскопе в проходящем свете порода выглядит как однородная, тонкозернистая, почти изотропная масса; при скрещенных николях основные породообразующие минералы практически не диагностируются. Мелкий растительный детрит присутствует в виде черных тонких, волосовидных скоплений.

Глинистые песчаники – светло-серые, слабоуплотненные, легко крошащиеся породы. Они сложены, в основном, кварцем, каолинитом и полевыми шпатами. В виде примеси отмечаются выветрелые, обохренные листочки биотита и тонкая сыпь рудного минерала. Углистый детрит формирует тонкие, параллельно ориентированные слойки, подчеркивая слоистую текстуру породы. Кварц и полевые шпаты присутствуют в виде отсортированных зерен. Минералы сильно трещиноваты и частично растворены. Полевой шпат интенсивно каолинизирован. Каолинит в виде белого тонкодисперсного рассыпчатого вещества слагает заполнитель породы.

Алевролиты – светло-серые, довольно плотные и тяжелые породы с волнисто-бугорчатыми плоскостями скола. Сложены они, в основном, каолинитом, кварцем и полевым шпатом. По всей массе распределен тонкий углефицированный материал.

Детальное изучение с применением указанных выше методов подтвердило существенно каолинит-кварц-полевошпатовый состав песчаников и алевролитов и позволило наметить ряд отличительных особенностей каолинитов из пород различных частей рассматриваемого разреза.

Дериватограммы отмученных глинистых фракций образцов под- и надугольных слоев характеризуются экзо- и эндоэффектами, свойственными каолиниту. Вместе с тем, конфигурация эффектов, температуры их проявления, а также потери веса образцов, фиксируемые на кривых нагревания рассматриваемых групп минералов, далеко не одинаковы. Отметим сразу, что эндо- и экзоэффекты каолинитов (фракция 0,02 мм) из подугольных глин имеют относительно более низкие температуры (соответственно 580° C и 960° C) и "размытый" характер по сравнению с ясно выраженными их аналогами на термограммах каолинитов из перекрывающих отложений (580° C и 990° C). Потери веса первых составляют 9–12 %, вторых – 14–15 %. Следует также отметить экзоэффекты при 300° C, имеющие вид слегка выделяющихся площадок и обусловленные присутствием в образцах органического вещества.

Дифрактограммы образцов первой группы характеризуются диффузионными полосами отражений (7,02; 4,43; 3,54; 2,33), в то время как на дифрактограммах каолинитов второй группы наряду с ясно выраженными основными рефлексами фиксируются хорошо разрешенные дуплеты 2,54–2,48 и 2,36–2,33.

ИК спектры изученных каолинитов также носят ряд характерных отличий. В области валентных колебаний гидроксильных полоса поглощения 3690 см⁻¹, присущая каолинитам первой группы, в каолинитах второй группы имеет значение 3688 см⁻¹, а интенсивность ее возрастает. В каолинитах надугольных слоев появляется полоса 3681 см⁻¹, а разрешение промежуточных средних частот 3670 и 3650 становится более четким. Приведенные данные определенно свидетельствуют о различных морфоструктурных особенностях изученных минералов. Каолиниты первой группы являются, согласно имеющимся представлениям [3, 7], неупорядоченными образованиями в сравнении с каолинитами второй группы.

На снимках, полученных в ПЭМ, видно, что и в подугольных, и в надугольных породах обособления

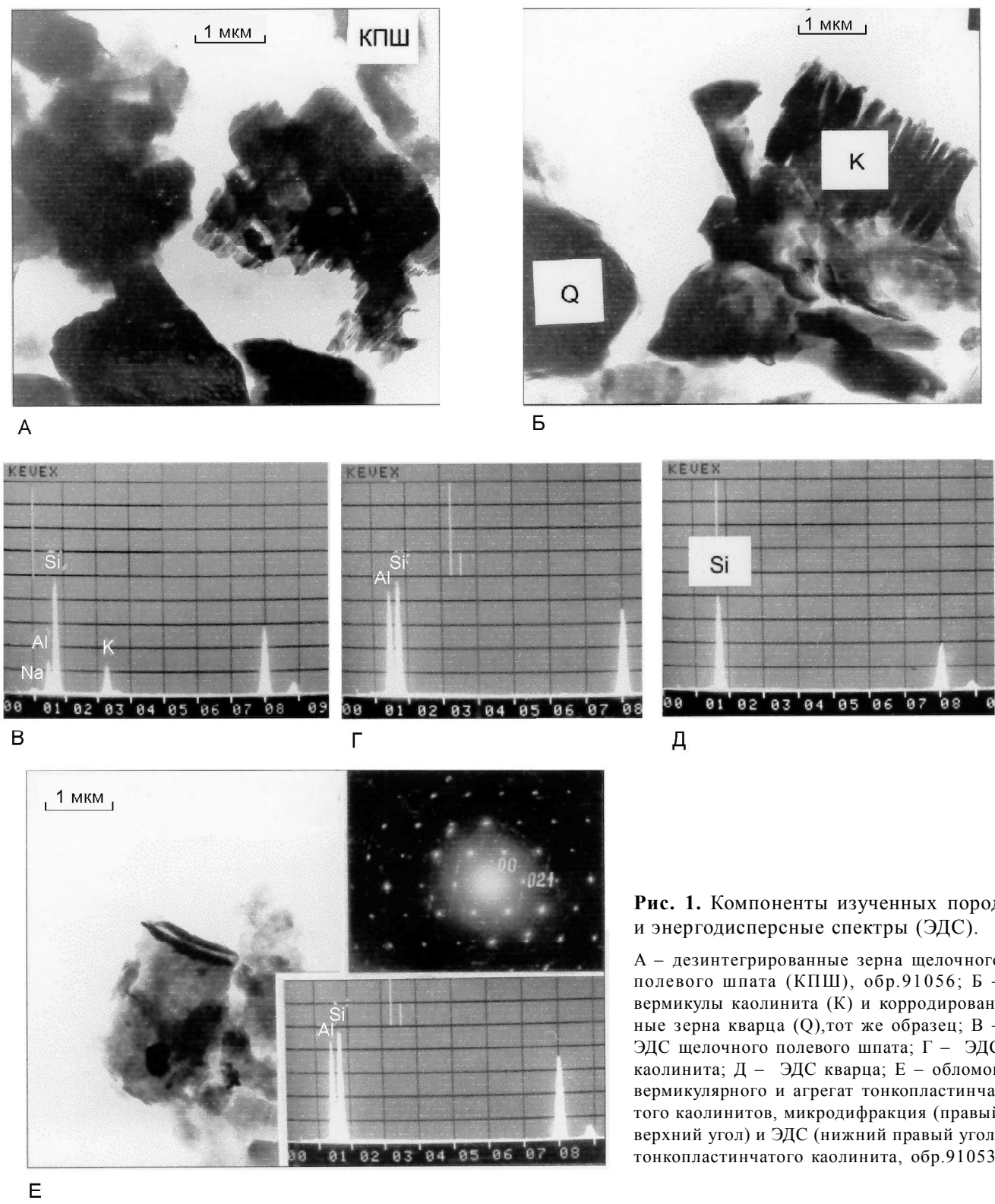


Рис. 1. Компоненты изученных пород и энергодисперсные спектры (ЭДС).

А – дезинтегрированные зерна щелочного полевого шпата (КПШ), обр.91056; Б – вермикулы каолинита (К) и корродированные зерна кварца (Q), тот же образец; В – ЭДС щелочного полевого шпата; Г – ЭДС каолинита; Д – ЭДС кварца; Е – обломок вермикулярного и агрегат тонкопластинчатого каолинитов, микродифракция (правый верхний угол) и ЭДС (нижний правый угол) тонкопластинчатого каолинита, обр.91053.

полевого шпата в значительной степени растворены и дезинтегрированы по плоскостям спайности, а зерна кварца по краям корродированы. Каолинит в перекрывающих породах представлен, как правило, вермикулярными выделениями и их обломками (рис. 1 А–Д). Отметим, что подобные "гармошковидные" морфологические формы каолинита характерны для КВ гранитов, вообще, и элювиальных образований КВ Павловской депрессии, в частности [4]. В подугольных аргиллитах обломки вермикулярного каолинита редки, основная масса сложена агрегатами мелких пластинчатых индивидов со слабо выраженными гранями (рис. 1 Е). Химический состав рассматриваемых пород, а также отмученных глинистых фракций довольно однороден по разрезу и отвечает составу слагающих их минералов (таблица).

Таким образом, вмещающие угли породы более чем на 90% сложены тремя минералами – различными каолинитами, микроклином и кварцем. Соотношения содержаний этих минералов в валовых пробах и отмученных тонких фракциях естественно различное. Концентрация каолинита в самой тонкой фракции (0,002 мм) приближается к 90%. Прочие

минералы представлены биотитом, ильменитом, гетитом, сидеритом (в сумме 1–7 %).

Интересной особенностью изученных валовых проб является отсутствие потерь при прокаливании, которые отчасти характеризуют присутствие органического вещества. Вместе с тем, в составе отмученных фракций этот параметр фиксируется (см. таблицу). Обогащение глинистой фракции растительным детритом может объясняться преимущественно небольшими размерами его включений. Однако, как показано выше, содержание углистого материала в изучавшихся породах часто таково, что определяет их темно-серые цвета. Указанное обстоятельство заставило продолжить изучение, прежде всего пород, обогащенных углистым материалом, что привело к достаточно неожиданным результатам.

С этой целью в СЭМ были исследованы несколько образцов рассматриваемых пород, обогащенных углистым материалом. Общий вид одного из таких исследованных образцов приведен на рис. 2, А, Б, В. Даже в СЭМ на нем видны темноокрашенные участки, обусловленные присутствием углерода, и четкие тонкие параллельные структуры растительных тканей. Микроанализом этих структур (рис. 2, Г)

Таблица. Химический (мас. %) и минеральный (%) составы вмещающих пород и их глинистых фракций Павловского бурогоугольного месторождения.

Компонент	91053а	91053	91053/1	91055	91055/1	91056	91056/1	91057
SiO ₂	59,71	60,37	52,91	67,45	46,89	71,65	48,85	60,68
TiO ₂	0,75	0,77	0,54	0,24	0,21	0,44	0,27	0,66
Al ₂ O ₃	24,78	22,45	28,12	21,61	34,94	15,16	34,28	22,54
Fe ₂ O ₃	1,89	1,48	1,51	0,37	0,54	1,16	0,69	2,02
FeO	не обн.	не обн.	0,60	не обн.	0,35	не обн.	0,15	не обн.
MnO	0,01	0,01	0,02	0,004	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,60	0,63	0,57	0,18	0,11	0,21	0,10	0,95
CaO	0,26	1,59	0,37	0,27	0,34	0,20	0,16	0,84
Na ₂ O	0,07	0,06	0,19	0,05	0,13	0,79	0,13	0,14
K ₂ O	2,24	2,14	2,30	0,36	0,30	4,68	0,56	2,41
H ₂ O ⁻	1,73	1,64	2,95	0,61	2,26	0,84	1,31	1,76
H ₂ O ⁺	8,27	8,49	8,24	8,21	11,34	4,45	10,53	7,46
CO ₂	не обн.	не обн.	0,38	не обн.	0,37	не обн.	0,18	не обн.
П.п.п.	не опр.	не опр.	1,51	не опр.	1,67	не опр.	2,36	не опр.
Сумма	100,31	99,63	100,21	99,35	99,46	99,59	99,58	99,47
Щелочн., пол. шп.	14	13	16	3	3	35	5	16
Кварц	25	28	13	41	4	39	7	27
Каолинит	56	51	64	54	87	22	85	50
Прочие	5	8	7	2	6	4	3	7

Примечание. Номера образцов с дробью – глинистые фракции – 0,002 мм. Аналитики С.А. Горбачева, С.И. Вронская (ИГЕМ РАН).

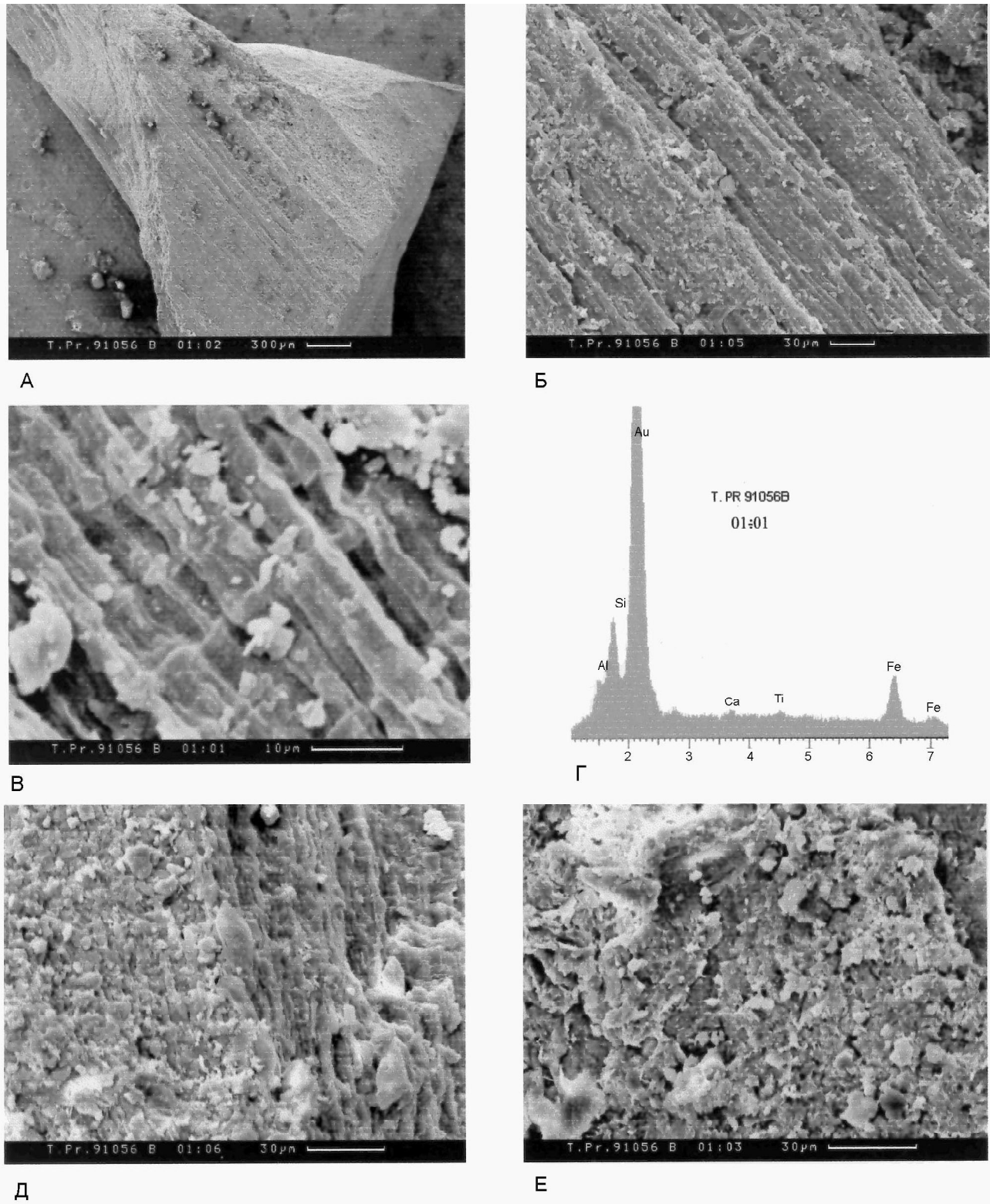


Рис. 2. Результаты исследований в СЭМ (А-В, Д, Е) и ЭДС (Г).

А – общий вид в СЭМ образца №91056 с многочисленными минерализованными растительными остатками; Б – то же, более детально; В – то же, с еще большим увеличением: хорошо видно строение минерализованных растительных тканей; Г – ЭДС этой части; Д – Углеродистые каолиновые биоморфозы по растительным тканям и продукты их разрушения, более светлые, вследствие окисления (левая часть снимка); Е – Продукты разрушения и окисления каолиновых биоморфоз по растительным остаткам.

установлено, что растительные ткани минерализованы алюмосиликатным веществом, очевидно, каолинитом, с небольшой примесью железа. Вместе с тем, участки этой же породы, которые визуальны и в СЭМ обладают более светлой до белой окраской, были изучены на стыках с темными минерализованными растительными остатками. Оказалось, что они представляют собой продукты разрушения, распада минерализованных растительных остатков (рис. 2, Д, Е). Их осветление связано с окислением углерода, которое, очевидно, сопровождается распадом минерализованных биологических структур. ЭДС таких участков (рис. 3, А) показывает соответственно возрастание количеств Si и Al, появление небольших количеств K, уменьшение содержания Fe относительно растительных биоморфоз.

Аналогичная картина устанавливается и для подугольной части разреза месторождения. На рис.3, Б показан общий вид в СЭМ образца с явными фрагментами растительных остатков (темные, линейно вытянутые, взаимно ориентированные фрагменты). Более детальное изображение одного из таких фрагментов приводится на рис.3, В. ЭДС этих минерализованных растительных фрагментов изображен на рис.3, Г, а разрушенной, осветленной части – на рис.3, Д. Их сравнение с вышеприведенными данными показывает полную идентичность. Еще пример контакта биоморфоз и продуктов их разрушения показан на рис.3, Е, а почти завершенная стадия разрушения – рис. 4, А. Вид интенсивно минерализованных биоморфоз растительных остатков в объеме приведен на рис. 4, Б.

Таким образом, установлено, что растительные, видимо древесные остатки, широко распространенные в породах над- и подугольных слоев месторождения, представляют собой биоморфозы, сложенные каолином, с сохранением тончайших деталей клеточного строения растений. Они очень не прочны и при прогрессирующем окислении, сопровождаемом осветлением, легко разрушаются, превращаясь в хаотический агрегат тонких (до 5–10 мкм в поперечнике) частиц. Часть из них сохраняет признаки строения тканей растений. Приведенные данные указывают, что в сложении осадочных пород, вмещающих угольные пласты, могут быть достаточно широко распространены и каолиновые породы, образованные при раннедиагенетической каолинизации скоплений растительных остатков, возможно, даже углей, а не только продукты механического переотложения глинистых КВ, как ранее считалось. Характерно, что участки каолинизированных растительных остатков не несут каких-либо заметных примесей и поэтому пред-

ставляют определенный интерес в качестве сырья для керамической промышленности.

Рассмотрение особенностей размещения КВ и перекрывающих пород Павловского месторождения в пространстве и времени, а также строения и состава глинистых отложений угленосной толщи позволяет сделать вывод о том, что основным поставщиком осадочного материала, привносимого в области осадконакопления, служили КВ кристаллического фундамента. Материал поступал, главным образом, в виде механических взвесей и, наряду с каолинитом, включал реликтовые минералы материнских для КВ пород. Ассоциации олигомиктовых песков и каолиновых глин характерны для озерных отложений гумидных областей [10]. Установленные различия осадочных каолинитов из подстилающих и перекрывающих угли отложений могут быть связаны, с одной стороны, с неодинаковой степенью зрелости их источника – КВ – на момент ее размыва и отложения снесенного материала, а с другой – удаленностью источника вещества от области аккумуляции. Отложение тонкозернистого, несовершенного в структурном отношении каолинита подугольных слоев может либо коррелироваться с началом формирования КВ (именно нижним горизонтом элювиального профиля свойственны неупорядоченные глинистые минералы), либо свидетельствовать о дальности переноса, вызывающего деградацию перемещаемого минерала. Вермикулярный каолинит характерен для областей аккумуляции продуктов небольшого перемещения размываемых зрелых КВ [3]. Сказанное подтверждает вероятность наличия в рассматриваемом районе в олигоцене–раннем миоцене перерыва в осадконакоплении [1], в течении которого КВ продолжала развиваться. Последующее ее разрушение служило источником материала для накопления перекрывающей толщи Павловского месторождения.

В накапливающихся существенно глинистых отложениях особая геохимическая среда возникала на участках значительного скопления растительных остатков. Обогащение углеродом, его окисление создавали избыточную массу CO_2 , которая в диагенезе способствовала растворению алюмосиликатов, каолинита [10], при одновременном замещении под воздействием возникающих поровых вод сохранившихся растительных остатков каолинитовым веществом [9] с формированием характерных биоморфоз. Поскольку растительные остатки биоморфоз не несут признаков бактериального разложения, можно полагать, что они минерализовались исключительно быстро после отмирания и захоронения, т.е. биоморфизация была раннедиагенетической. После выведения

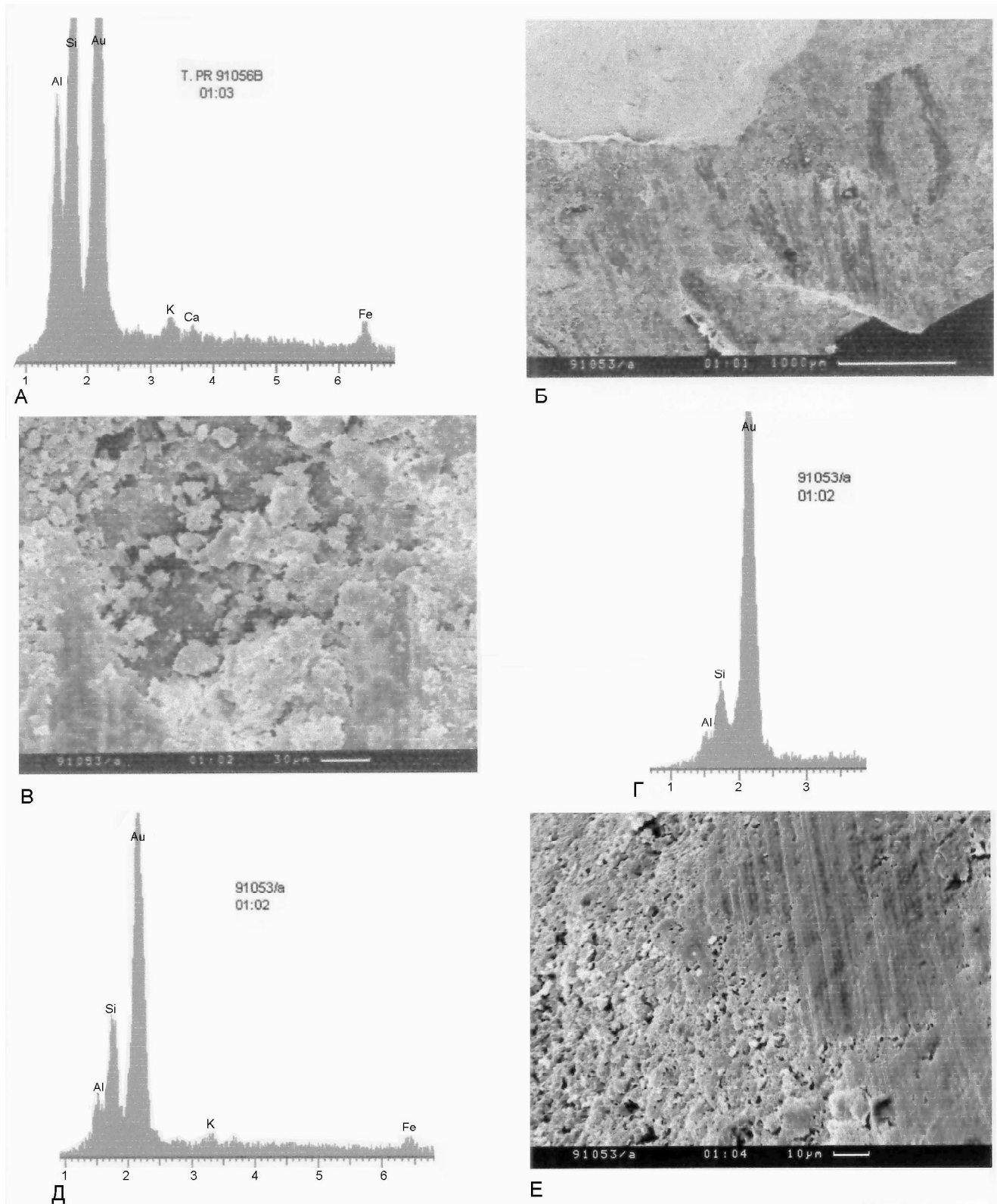


Рис. 3. Общий вид образцов в СЭМ (Б, В, Е) и ЭДС отдельных частей (А, Г, Д).

А – ЭДС площади рис. 2Е; Б – общий вид образца №91053 с реликтами каолиновых биоморфоз по растительным остаткам (темные, вытянутые участки) в окружении продуктов их разрушения; В – то же, фрагмент, более детально; Г – ЭДС биоморфоз рис. 3В; Д – ЭДС осветленной, дезинтегрированной части рис. 3В; Е – участок непосредственно сочетания биоморфоз (правая часть снимка) и продуктов их разрушения.(левая часть снимка).

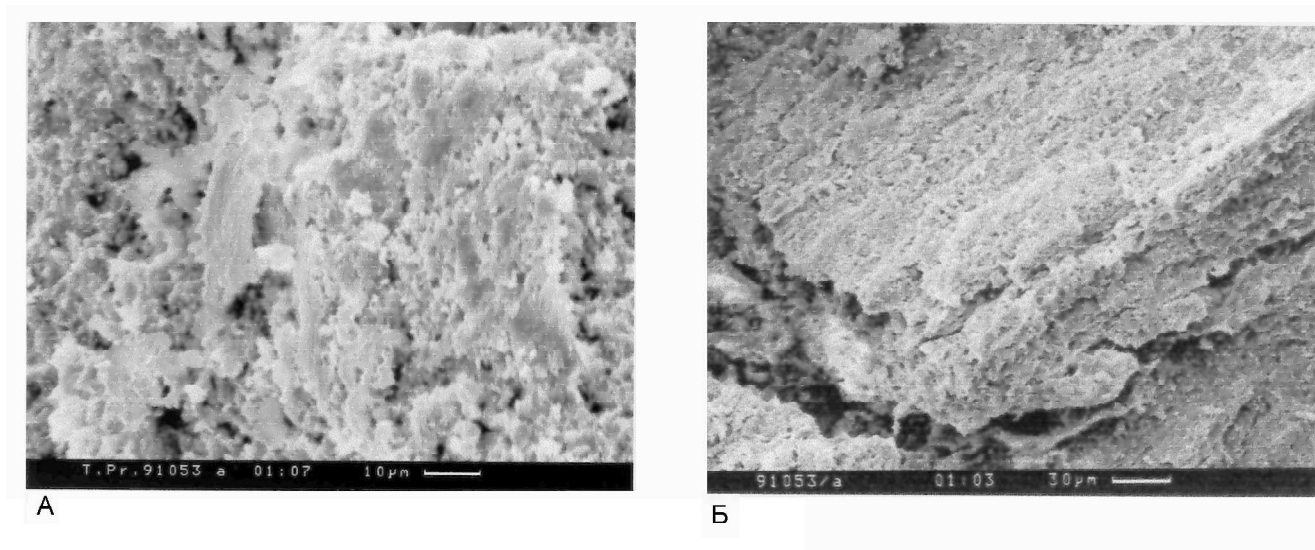


Рис. 4. Вид биоморфоз и продуктов их разрушения в СЭМ.

А – вид сильного разрушения каолинитовых биоморфоз; Б – каолинитовые биоморфозы по растительным остаткам в объеме.

соответствующих отложений с каолинизированными органическими остатками в область воздействия окислительных процессов начинается окисление остаточного углерода этих биоморфоз, продолжающееся до настоящего времени. Оно проявляется в последовательном распаде таких биоморфоз на белый (окисленный) агрегат микронных частиц каолинита. Эти особенности заставляют предполагать, что биоморфозы каолинита по растительным остаткам были заметно более распространены, чем это можно наблюдать сейчас.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, породы, вмещающие угли Павловского месторождения, по составу существенно каолинитовые, с примесью микроклина и кварца. Присутствие других минералов незначительное и не превышает 10%. По химическому и минеральному составу они могут представлять интерес для керамической и стекольной промышленности, что позволяет рассматривать месторождение как комплексное.

Детальные исследования, с применением серии методов, позволили установить три генетических модификации каолинита. Первые две модификации представлены вермикулярными (каолинит-1) и тонкопластинчатыми (каолинит-2) обособлениями. Они несомненно образовались в результате механического переотложения продуктов различных зон глинистых КВ кристаллического фундамента. Каолинит-3 образует биоморфозы по растительным остаткам. Он

был сформирован в процессе раннего диагенеза осадков, обогащенных такими остатками.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ: № 00-15-97764; № 02-04-48094; № 03-05-64499.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болотникова Т.Н. Палиностратиграфия кайнозойских отложений Павловского бурогоугольного месторождения // Тихоокеан. геология. 1994. №1. С. 71–81.
2. Геология СССР. Т.32. Приморский край. Геологическое описание. М.: Недра, 1969. 695 с.
3. Горбачев Б.Ф., Васянов Г.П., Власов В.В., Соболева С.В. Структурно-морфологические особенности каолинита в остаточных и переотложенных каолинах Урала // Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск: Изд-во Свердлов. гор. ин-та, 1971. С. 159–165.
4. Наседкин В.В., Новиков В.М., Семенов Е.Ф. и др. Проявление каолинов кор выветривания, ассоциирующих с бурогоугольными месторождениями (на примере Приморья) // Природные и техногенные россыпи и месторождения кор выветривания на рубеже тысячелетий: Тез. докл. / (РИЦ) ВИМС. М., 2000. С. 253–254.
5. Новиков В.М. Кайнозойские и мезозойские рудоносные коры выветривания окраин Азии. Статья 1. Геология, полезные ископаемые // Изв. вузов. Геология и разведка. 2001. №2. С. 36–52.
6. Павлюткин Б.И., Петренко Т.И. Палеогеновые отложения мутьды восточной Павловского бурогоугольного месторождения (юго-западное Приморье) // Кайнозой Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. С. 116–120.
7. Пластинина М.А., Шпигун А.А. Сложная структура валентных ОН-полос и возможности их практического использования при изучении каолинитов методом ИК-спектро-

- скопии // Кристаллохимия и спектроскопия минералов. Киев: Наук. думка, 1984. С. 139–145.
8. Седых А.К. О комплексном подходе при эксплуатации угольных месторождений // Межвузовский тематический сборник. Екатеринбург, 1994. С. 146–151.
9. Справочное руководство по петрографии осадочных пород. Т.1. Условия образования, свойства и минералы осадочных пород / Под ред. В.Б.Татарского. Л.: Гостоптехиздат, 1958. 486 с.
10. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Том II. 574 с.

Поступила в редакцию 14 февраля 2003 г.

Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой

E.L. Shkolnik, Ye.A. Zhegallo, V.M. Novikov

Different nature of kaolinite in rocks of the coal-bearing unit of the Pavlovsk brown coal field, Primorye Territory

Three morphogenetic types of kaolinite in clay carboniferous deposits of the Pavlovsk brown coal field in the Primorye Territory are established using modern methods of research, including electronic microscopy. Kaolinites 1 form vermicular crystals; and kaolinites 2, sliced crystals being the products of mechanical redeposition of various zones of the profile of crust of weathering of basement rocks. Kaolinites 3 are a diagenetic formation; they form complete biomorphoses on carbonificated plant remains and easily decompose due to acidification. These data should be taken into account in the estimation of kaolinite-bearing rocks as mineral products.