

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФОРМИРОВАНИИ СКЕЛЕТНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИТА В КАРСТОВЫХ ПОЛОСТЯХ

Д.И. Кринов, Ю.В. Азарова

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химических технологий», Москва,
krinov67@mail.ru, azarova_yu@mail.ru

Описываются редкие по своей морфологии скелетные образования кальцита из карстовых полостей в известняках Калужской области. Предлагается модель формирования «башенных» и «бастионных» агрегатов скелетных кристаллов: прослежена эволюция развития от игольчатых индивидов до подобных агрегатов при изучении ориентированных препаратов. Приводятся новые данные о морфологии и внутреннем строении скелетных агрегатов, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа и оптических методов изучения.

Изученные образования окрашены в различные оттенки желтого, реже розового, голубого и зеленого цвета. Показано, что при хранении окрашенных образцов в условиях низкой влажности окраска любого оттенка и интенсивности изменяется до грязно-белой. Делается предположение о зависимости окраски от характера адсорбированной воды.

Интерес представляет необычность карстовой системы, в которой происходит образование скелетных кристаллов. Отмечены суточные ($5 - 10^{\circ}\text{C}$) и сезонные ($30 - 40^{\circ}\text{C}$) изменения температуры и значительные сезонные колебания дебита системы, как правило, не характерные для карста. Сделано предположение, что эти особенности объясняются необычно активной вентиляцией данной карстовой системы.

В статье 4 рисунка, список литературы из 9 названий.

Ключевые слова: кальцит, «башенные» агрегаты, «бастионные» агрегаты, скелетные кристаллы, Бронцы Калужской области, карст, морфология кристаллов.

Введение

Скелетный рост кристаллов в природе — один из интереснейших разделов онтогении минералов. Несмотря на то, что история изучения его законов и закономерностей насчитывает уже более полувека (Шафрановский, Мокиевский, 1956), во многих случаях особенности морфологии и условий роста скелетных кристаллов из довольно крупных объектов остаются недостаточно изученными и до настоящего времени. Предметом исследования в данной статье стали скелетные образования кальцита (рис. 1) из карстовых полостей, вскрытых карьерами вблизи деревень Кольцово и Бронцы Калужской области, морфология и строение которых ранее не описывались¹.

Общая геологическая характеристика системы карстовых полостей вблизи деревень Кольцово и Бронцы Калужской области

Изученные карстовые полости представляют собой густую сеть небольших (от 0.01 до 1.0 м) соединяющихся между собой удлиненных пустот, которые пронизывают толщу сильно трещиноватых, светлых, практически не доломитизированных известняков. Мощ-

ность карстовой системы от 15 до 30 м, а наблюдаемая протяженность — более 10 км. Вся система карстовых полостей условно делится на две части (верхнюю и нижнюю), разделенные тонким (около 10 см) слоем темно-коричневой глины с редкими линзами глауконита. Этот пласт глины служит основанием зоны накопления карстовых растворов в нижнем горизонте верхней части карстовой системы, являясь в ненарушенных участках водоупорным слоем. Через нарушения этого слоя растворы проникают в ее нижнюю часть. Мощность каждой из двух частей этой системы составляет в среднем около 15 м. В строении карстовых полостей выделяется вертикальная зональность, обусловленная характером действия карстовых растворов (растворением и отложением растворенного материала). Для верхних горизонтов обеих частей системы характерно активное просачивание карстообразующих растворов с практически полным отсутствием новообразованных твердых фаз.

В центральных горизонтах (мощностью до 6–7 м) верхней и нижней частей карстовой системы распространены различные новообразования кальцита: сталактитовые и сталагмитовые постройки, забереги, кулисы и другие формы, описанные ранее в литературе по карстовому минералообразованию

¹ — Надо заметить, что статья, представленная здесь, уже была принята к публикации в 90-х гг. журналом «Новые данные о минералах», однако, по причине перерыва в публикациях журнала в этот период, так и не увидела свет. Тем более приятно, что статья принята к печати возобновившей свою работу редколлегией «Новых данных о минералах».

(Годовиков, 1961; Дорофеев, 1979; Икорникова, 1968; Лебедев, Степанов, 1955; Лебедев, 1964; Морошкин, 1984; Чураков, 1912).

В обеих частях карстовой системы наряду с кристаллититами и натечными формами встречаются агрегаты скелетных кристаллов кальцита, ставшие материалом для нашего исследования.

Морфологическая характеристика агрегатов скелетных кристаллов кальцита

Образование агрегатов скелетных кристаллов кальцита происходило на кровле и стенках карстовых полостей различного наклона. В зависимости от ориентировки подложки и самих скелетных индивидов изменяются размеры индивидов и их агрегатов. Сильнее развиваются индивиды, рост которых направлен вертикально вниз. На горизонтальных полочках и дне полостей развиваются кристаллититы и оникс. Скелетные индивиды и агрегаты развиваются непосредственно на известняке, натечных образованиях, либо на подобных себе скелетных агрегатах, образованных ранее (вторая, третья и последующие генерации). По своему строению агрегаты скелетных кристаллов и индивиды кальцита напоминают башни и крепости, в связи с чем такие выделения названы «башенными» и «бастионными» в зависимости от их облика. К «бастионным» формам относятся скелетные образования типа полого гранника (Шафрановский, 1956) с зияющей полостью. К «башенным» формам относятся образования с незначительными, по сравнению с размерами индивида, каналами или с полным их отсутствием.

Агрегаты имеют удлинение по оси [0001] кристаллов кальцита. Их поперечное сечение соответствует сечению тригональной призмы. «Башенные» индивиды достигают 8 см в длину и 3 см в поперечнике, а «бастионные» — соответственно 10 и 20 см.

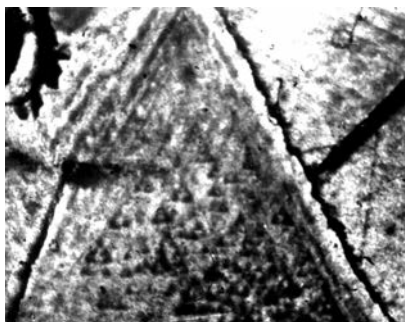
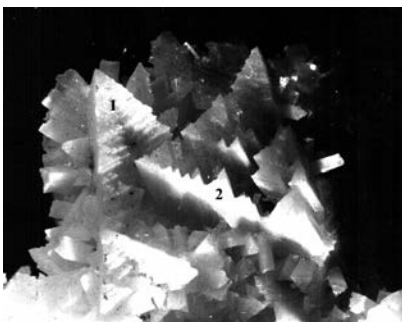


Рис. 1. Агрегат скелетных кристаллов кальцита (натуральная величина) — «башенных» (1) и «бастионных» (2) — из полостей Ферзиковского карьера (гер. Бронцы, Калужская обл., Россия).

Рис. 2. Внутреннее строение «башенного» кристалла. Ориентированный препарат. $\times 25$.

Основанием для отнесения исследуемого материала к кальциту стали данные микро-рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа. Рентгенограммы образцов полностью аналогичны приводимым для кальцита в литературе.

Данные о структурных особенностях и группе симметрии изучавшихся образцов были первоначально получены с помощью метода Лауэ. Однако сильная трещиноватость образцов, обусловленная многочисленными сколами по плоскостям спайности, не позволяет однозначно интерпретировать данные лауэграммы, так как расположение рефлексов, соответствующее симметрии минерала, но несколько вытянутое, может быть объяснено как смещением по плоскостям спайности, так и блоковым строением кристаллов.

Основные выводы относительно строения скелетных индивидов можно сделать при изучении оптических свойств в ориентированных препаратах, а также характерных особенностей поверхности описываемых индивидов и их сколов, наблюдаемых под сканирующим микроскопом. При работе с оптическим и сканирующим микроскопами можно уверенно выделить отдельные повторяющиеся элементы индивидов и агрегатов, которые имеют свое отражение и во внутреннем и во внешнем строении (рис. 2). Единичным элементом строения скелетного кристалла является игольчатый субиндивид, имеющий удлинение по оси [0001]. Размеры этого индивида составляют 0.01 мм в поперечнике и от 1.0 до 15.0 мм в длину.

Онтогенетический анализ

При изучении образцов и ориентированных препаратов можно проследить эволюцию развития игольчатых индивидов. В сечениях индивидов, сделанных перпендикулярно оси симметрии (оси удлинения), видно соотношение игольчатых кристаллов, кото-

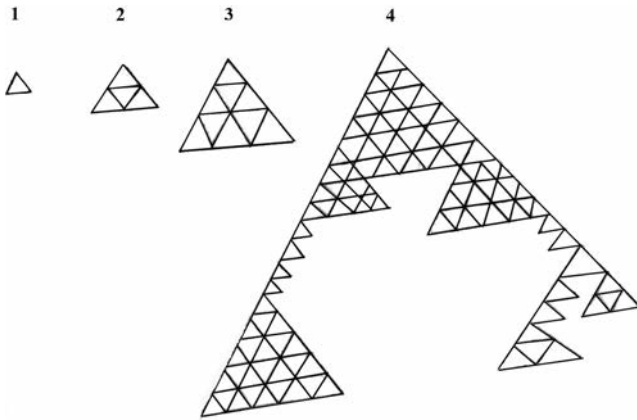
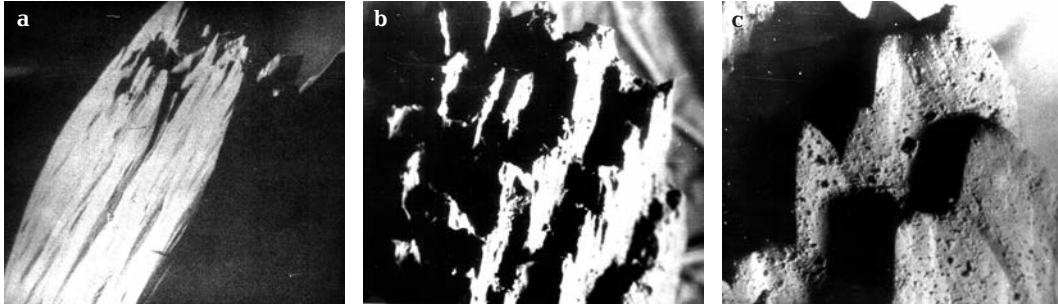


Рис. 3. Ряды игольчатых кристаллов кальцита на фронте роста индивида (изображение получено с использованием сканирующего электронного микроскопа): а – вершина «башенного» кристалла, видны головки тонких игольчатых индивидов ($\times 300$); б – собственно ряды игольчатых кристаллов ($\times 300$); в – то же ($\times 1000$).

Рис. 4. Схематическое изображение эволюции скелетного кристалла от игольчатого (1) через «башенные» формы (2, 3) до «бастийного» кристалла (4).

рые образуют ориентированные параллельные срастания. На первоначально образованный игольчатый кристалл (выше описанный как единичный элемент скелетного кристалла) происходит ориентированное нарастание кристаллов, подобных ему. На ребро предыдущего кристалла нарастает следующий параллельно ориентированный кристалл. Нарастание очередных «боковых» субиндивидов происходит одновременно с дорастанием индивида по оси удлинения. Следует отметить, что подобный рост неправомерно называть автоэпитаксией, так как происходит одновременный рост как образующихся, так и сформированных ранее элементов индивида (рис. 3, 4). Цикличность и очередность такого нарастания подтверждает декорирование отдельных сформировавшихся участков индивида тонкодисперсными глинистыми частицами (рис. 2). Это позволяет определить последовательность формирования отдельных элементов скелетного кристалла. Несистематичность проявления такого декорирования можно объяснить неоднородным распределением и непостоянным присутствием глинистых частиц в карстовых растворах. В результате роста из капельного раствора одновременно с образованием и ростом новых единичных кристаллов формируются скелет-

ные индивиды и агрегаты типа полого гранника (Шафрановский, 1956).

Химический состав

Химическое изучение исследуемого кальцита с помощью рентгеновского микроанализатора и полуколичественного спектрального анализа, показало необычную для карста химическую чистоту материала (общее количество примесей менее 0.01 мас.%). Изучение образцов методом ЭПР показало отсутствие каких-либо центров или химических примесей, влияющих на окраску. Однако для описываемых выделений кальцита характерна необычная окраска, изменяющаяся в естественных (комнатных) условиях в течение непродолжительного промежутка времени (как правило, несколько часов) до грязно-белой. Свежие, не измененные агрегаты окрашены в различные оттенки желтого цвета. В редких случаях были встречены агрегаты, имеющие розовый, голубой и зеленый оттенки.

При хранении изучавшихся образцов в условиях стабильно поддерживающейся низкой влажности, их окраска остается неизменной более продолжительное время – до 15–20 суток, однако по прошествии этого

времени окраска любого оттенка и интенсивности все же переходит в грязно-белую.

В случае длительного хранения (месяц и более) в условиях высокой влажности с медленным и постепенным ее уменьшением изменения желтой окраски не происходило. В аналогичных условиях окраска зеленого оттенка сохранялась редко, а окраски розового и голубого тонов не сохранялись никогда.

Быстрое изменение окраски без искусственного поддержания режима хранения (период обесцвечивания составляет первые часы) не позволяет приготовить препарат для ИК-спектроскопии. Природа окрашивания описываемых образцов остается непонятной. Зависимость стабильности цвета агрегатов от степени влажности и условий хранения позволяет думать, что окраска в какой-то мере определяется характером адсорбированной воды.

Условия формирования скелетных кристаллов

Особенный интерес представляет необычность самой карстовой системы, в которой происходит образование описываемых скелетных кристаллов. За время многолетних наблюдений были отмечены суточные ($5-10^{\circ}\text{C}$) и сезонные ($30-40^{\circ}\text{C}$) изменения температуры. Также отмечались значительные сезонные колебания дебита системы, что не является характерным для карста в целом. Кроме этого, данная карстовая система характеризуется активной вентиляцией, что определяет наличие вышеуказанных особенностей.

Как известно, процесс кристаллизации из капиллярных (капельных) растворов подвержен фатальным изменениям в системе минералообразования, вследствие изменений температуры. Образование описываемых агрегатов происходит из просачивающихся растворов, которые попадают в зону кристаллизации в виде капель и пленок и являются источником питания растущего агрегата.

Подобный механизм кристаллизации для сталактитовых построек описывался для систем с постоянным дебитом и температурой (Чураков, 1912). В результате капельного просачивания происходит разбавление раствора в зоне кристаллизации, что при изотермических условиях приводит к образованию геликтитов и/или полых сталактитов. Сильные и резкие колебания температуры, активная вентиляция и изменения дебита системы являются причиной образования скелетных кристаллов.

Литература

- Годовиков А.А. О кальците из карьера из деревни Амерово Московской области // Тр. Минералогического музея. **1961**. Вып. 12. С. 57–69.
- Дорофеев Е.П. Ледяные кристаллы в озерах Кунгурской пещеры // Природа. **1970**. № 4. С. 54–56.
- Икорникова Н.Ю. Образование и рост кристаллов тригональных карбонатов // Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, **1968**. С. 123–137.
- Лебедев Л.М. Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М.: Наука, **1964**. 234 с.
- Лебедев Л.М., Степанов В.И. Никельсодержащий кальцит из Подольска // Тр. Минералогического музея. **1955**. Вып. 7. С. 167–170.
- Морошкин В.В. Минералы Кугитанских пещер // Природа. **1984**. № 3. С. 51.
- Чураков А.Н. К вопросу о структуре и росте трубчатых сталактитов // Тр. С-П общества естествоиспытателей. **1912**. Т. XXXV. Вып. 5. С. 1155–1161.
- Шафрановский И.И., Мокиевский В.А. Условия роста, геометрия и симметрия скелетных кристаллов // ЗВМО. **1956**. Ч. 85. № 2. С. 171–186.
- Шустов А.В. Простейший механизм установки и гониометрии крупных кристаллов кальцита // ЗВМО. **1966**. Ч. 95. Вып. 1. С. 465–467.