Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук

На правах рукописи

A

Коршунов Дмитрий Михайлович

Геологическое строение, литолого-минералогические особенности

и условия образования

Шулеповского месторождения огнеупорных глин

(центральная часть Европейской России, Рязанская область)

Специальность:

25.00.06 – литология 25.00.11 – геология, поиски и разведка твёрдых полезных ископаемых, минерагения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель: кандидат геолого-минералогических наук Богуславский М. А.

Научный консультант: кандидат геолого-минералогических наук Щепетова Е. В.

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ИСТОРИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	19
1.1 Геологическая изученность территории	19
1.2 История изучения каолинита	21
2. ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА	24
2.1 Физико-географический очерк	24
2.2 Стратиграфия юга Рязанской области	26
2.2.1 Девонская система	28
2.2.2 Каменноугольная система	28
2.2.3 Юрская система	30
2.2.4 Меловая система	31
2.2.5 Неогеновая система	33
2.2.6 Четвертичная система	37
3. ГЕОЛОГИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ШУЛЕПОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	38
3.1 Описание геологических разрезов и керна скважин	38
3.1.1 Разрез западного борта Шулеповского карьера (Разрез 1)	40
3.1.2 Разрез северного борта Шулеповского карьера (Разрез 2)	45
3.1.3 Разрез верхних горизонтов Шулеповского месторождения (Разрез 3)	48
3.1.4 Разрезы Шулеповского месторождения, вскрытые скважинами	50
3.1.5 Разрез глинисто-песчаной толщи месторождения стекольных песков у д. Мураевня (Разрез 4)	55
3.1.6 Разрез неогеновых отложений усманской свиты у	
пос. Красный Городок (Разрез 5)	57
3.1.7 Корреляция и сопоставление разрезов	60
3.1.8 Выводы	72
3.2 Минералогия каолинитовых линз и вмещающих глинисто-песчаных отложений Шулеповского месторождения	73
3.2.1 Результаты рентгено-дифракционного анализа	73
3.2.2 Результаты сканирующей электронной микроскопии	81
3.2.3 Результаты оптической спектроскопии в диапазоне от ультрафиолета до ближнего ИК (UV-VIS-NIR)	89
3.2.4 Результаты ИК-Фурье спектроскопии	91
3.2.5 Выволы	94

3.3 Геохимия Шулеповского месторождения	96
3.3.1 Результаты рентгено-флуоресцентного анализа	96
3.3.2 Результаты масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	
3.3.3 Выводы	
4. ОБСТАНОВКИ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ И ВОЗМОЖНЫЕ ИСТОЧНИКИ МАТЕРИАЛА	107
4.1 Обстановки осадконакопления	107
4.2 Возможные источники обломочного каолинита и механизмы образования аутигенного каолинита в линзах Шулеповского месторождения	109
4.3 Выводы	113
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	119
ПРИЛОЖЕНИЯ	129

введение

Актуальность темы исследования

Каолины _ высокоалюминиевые глинистые породы, являются важным промышленным сырьём, которое используется во многих сферах хозяйственной деятельности человека благодаря целому ряду полезных физико-химическими свойств: гидрофильности, высокой огнеупорности, низкой плотности, значительному содержанию глинозема, химической инертности, приобретению диэлектрических свойств В обожженном состоянии и относительно легкой диспергируемости при полном отсутствии абразивности [Осипов, Соколов, 2013]. По данным Американской геологической службы (USGS), каолины, в зависимости от их «чистоты», в строительной сфере используются как сырьё для изготовления керамики, облицовочных материалов, огнеупорного кирпича, портленд-цемента; в химической отрасли – как сырьё для изготовления пигментных веществ, химически стойкой посуды, наполнителя в производстве резиновых изделий; в пищевой, фармакологической и косметической промышленностях – как биологически безопасный наполнитель. Стоит подчеркнуть, что до 60% наиболее чистого каолинового сырья потребляется при изготовлении высококачественной бумаги [USGS, 2020].

Каолин – это глинистая горная порода, в составе которой существенно преобладает минерал *каолинит* (Al4[Si4O₁₀](OH)8), присутствующий в смеси с зернами кварца и другими глинистыми минералами. Наиболее часто каолинит синтезируется в корах выветривания за счёт интенсивного гидролиза первичных алюмосодержащих силикатов [Wilson, Jiranek, 1995; Wilson, 2004; Wilson et al., 2006]. Помимо этого, каолинит образуется в гидротермальных системах на завершающих «холодных» стадиях при низких pH [Kitagawa, Köster, 1991; Bristow, 1993]. Каолинит может формироваться в аллювиальных и болотных обстановках при полузастойном или застойном режиме в среде с низким показателем pH [Keller, 1953; Keller, 1968; Бортников и др., 2016].

Типичными обстановками образования промышленно-значимых скоплений каолинита являются коры выветривания и зоны аккумуляции продуктов их размыва. Известны гидротермальные месторождения каолинов, а также месторождения сложного генезиса, образованные при участии и гидротермальных процессов, и экзогенных, формирующих коры выветривания. Значительно реже встречаются месторождения аллювиального и болотного происхождения. Модель формирования «болотных» месторождений рассмотрена В.Д. Келлером на примере месторождений штата Миссури (США), а аллювиальных – Н.С. Бортниковым, А.Д. Савко и их коллегами на примере месторождений огнеупорных глин Латненской группы (Воронежская область) [Keller,

1953; Keller, 1968; Бортников и др., 2013; Бортников и др., 2016]. Тем не менее оценить потенциал таких месторождений всё ещё очень сложно, что связано, в первую очередь, с их малым распространением (по сравнению с другими типами месторождений каолинов), а также со специфическими условиями, необходимыми для их образования.

Шулеповское месторождение огнеупорных и тугоплавких (каолинитовых) глин с суммарными запасами около 1.4 млн т расположено в южной части Рязанской области РФ, к юго-западу от поселка Милославское. Оно было открыто во второй половине XX в. в ходе поисково-разведочных работ на строительные материалы [Иевлеев, 1972]. Месторождение представляет собой серию из трёх субгоризонтальных линз, мощностью от 20 см до 8 м, залегающих в глинисто-песчаной толще с неравномерным распределением глинистого материала. В фондовой литературе, посвященной разведке Шулеповского месторождения [Иевлеев, 1972; Шеховцова, 2018], промышленно значимые линзы пронумерованы сверху вниз, эта же нумерация используется в настоящей работе. Несмотря на ведущуюся разработку, Шулеповское месторождение было слабо изучено в геологическом отношении и до сих пор не было точных данных о времени его образования, минеральном составе линз, особенностях распределения в них химических элементов [Коростелов, 2004; Афонина, Леонов, 2014; Шеховцова, 2019]. Отсутствовали представления о процессах и механизмах, сформировавших промышленные скопления каолинитовых глин в данном регионе и обстановках осадконакопления, существовавших в пределах этой территории.

В России до настоящего времени было известно практически единственное месторождение каолинита, сформировавшееся в аллювиальной обстановке – Латненское. Образование Шулеповского месторождения огнеупорных глин ранее считалось результатом переотложения материала, насыщенного каолинитом [Иевлеев, 1972], однако, наши результаты исследований позволяют относить его к аллювиальному образованию. Данный вывод поможет точнее оценить перспективы и общий потенциал подобных месторождений в России и выработать поисковые критерии для их эффективной разведки в центральной части европейской территории Российской Федерации. В ходе выполнения настоящей диссертационной работы автором были получены новые данные о геологии и минералогии Шулеповского месторождения и предложена модель его формирования.

Цель исследования

Основной целью исследования являлось создание модели формирования Шулеповского месторождения на основе детальных данных об условиях залегания и строении каолиновых линз, результатов изучения минералогии и геохимии огнеупорных

глин и вмещающих глинисто-песчаных отложений, реконструкции обстановок осадконакопления.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1. Провести детальное описание керна разведочных скважин и геологических разрезов, вскрывающихся в карьере и на прилегающей территории.
- Выполнить текстурно-структурный и гранулометрический анализы огнеупорных глин и вмещающих отложений.
- 3. Провести детальные минералогические и геохимические исследования линз огнеупорных глин, обогащенных каолинитом, и вмещающих отложений.
- Выявить критерии для определения способа образования промышленных скоплений каолинита, провести спектроскопические и кристаллохимические исследования для уточнения структурных показателей каолинита, оценить степень упорядоченности каолинита.
- 5. Реконструировать условия образования промышленных скоплений каолинита с учетом полученных геологических, стратиграфических, минералого-геохимических и литолого-фациальных данных.

Методы и материалы исследований

Каменный материал, использовавшийся в настоящей работе, собран в пределах Шулеповского месторождения огнеупорных глин, а также в естественных выходах осадочных пород на территории, окружающей Шулеповское месторождение. Образцы в основном отобраны из керна разведочных и поисковых скважин, пробуренных по линзе-2 в 2018 г. Дополнительные геологические наблюдения с отбором образцов проводились в карьере, вскрывающем линзу-1, а также в разведочной канаве в 100 м к северу от карьера, которая вскрыла кровлю линзы-1 и разрез вышележащих вмещающих отложений во время полевых работ 2020 г. Исследованные образцы демонстрируют полный разрез Шулеповского месторождения, однако наиболее детально были изучены образцы, характеризующие линзу-2.

Оптическая микроскопия

Из образцов верхней линзы (без номера), линзы-1, линзы-2 и вмещающих глинистых песков были изготовлены шлифы в Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова, которые изучались с помощью микроскопа Carl Zeiss Axioscope 40.

Минералогические исследования

Минеральный состав огнеупорных глин и глинистой фракции вмещающих пород был изучен в Геологическом институте РАН методом рентгено-дифракционного анализа. Образцы исследовались в ориентированных и неориентированных препаратах. Ориентированные препараты представляли собой стеклянные пластинки, равномерно покрытые отмученным глинистым материалом (разм. фракции <0.002 мм). Отмучивание производилось по методике, описанной Н.М. Страховым и В.Т. Фроловым [Методы..., 1957; Фролов, 1964]. Неориентированные препараты – порошки породы, измельченные до состояния аналитической пудры с помощью истирателя XRD-Mill McCrone.

Рентгеновское изучение ориентированных препаратов проводилось на дифрактометре D8 Advance на СиКа излучении (Bruker, Германия. Оператор – Е.В. Покровская). Дифракционные спектры ориентированных препаратов были сняты в воздушно-сухом состоянии, после насыщения этиленгликолем и после прокаливания в течение 2 часов при T = 550°C. Все изученные препараты снимались при одинаковых стандартных условиях работы прибора, навески для порошковых препаратов имели одинаковый вес.

Компьютерное моделирование дифракционных картин и интерпретация результатов осуществлялись под руководством Б.А. Сахарова (ГИН РАН). Расчет дифракционных картин для моделей индивидуальных глинистых минералов проводился с использованием программы Б.А. Сахарова и А.С. Наумова, основанной на математических алгоритмах [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov, Lanson, 2013]. Программа позволяет рассчитать дифракционную картину с набором базальных отражений для любого глинистого минерала.

Оценка степени упорядоченности каолинита

Степень упорядоченности структуры определялась для сравнения каолинита из стратиграфически различных линз Шулеповского месторождения и получения дополнительных критериев, позволяющих судить о механизмах его формирования. Для определения степени кристалличности исследуемого каолинита рассчитывался индекс Хинкли (HI) по классической методике [Hinckley, 1962]. Для оценки степени упорядоченности каолинита использовался метод моделирования дифракционных картин Б.А. Сахарова [Sakharov et al., 2016].

Метод определения «кристалличности» Хинкли (HInd) состоит в определении суммы интенсивностей отражений кристаллографических плоскостей 110 (d=4.35Å) и 111

(d=4.17Å) на дифрактограммах неориентированных препаратов и вычислении ее отношения к интенсивности отражения *110* (d=4.35Å). Графический метод расчета HInd по соотношению интенсивностей вышеперечисленных отражений показан в работе О.М. Ойебанжо с соавторами [Oyebanjo et al., 2018].

Моделирование дифракционных картин позволяет оценить содержание высокоупорядоченной (НОК) и низкоупорядоченной (LOK) фаз. При этом учитываются параметры ортогональной элементарной ячейки каолинита и ее атомные координаты, векторы межслоевых трансляций, соответствующие двум энантиоморфным слоям, и вероятности их появления в структуре, вероятность произвольных дефектов упаковки, связанных со случайными трансляциями, число слоев в кристаллах и их распределение по толщинам, размеры областей когерентного рассеяния в плоскости слоев, а также все основные инструментальные факторы эксперимента. Компьютерная программа минимизирует расхождения между интенсивностями, соответствующими дифрактограмме исследуемого образца и сумме дифракционных картин, рассчитанных для НОК и LOK фаз.

ИК-Фурье и UV-VIS-NIR спектроскопия образцов огнеупорных и вмещающих глин Шулеповского месторождения

Для спектроскопических исследований глинистая фракция была выделена (отмучена) по описанной выше методике. Для ИК-Фурье (FTIR) спектроскопии были изготовлены специальные препараты в виде запрессованных таблеток, в каждой из которых присутствовала навеска образца (2 мг) и ИК-прозрачный цемент (бромистый калий, 200 мг). Полученные таблетки высушивались при температуре 200°С в течение 8 часов. Для проведения спектроскопических исследований в оптическом диапазоне истертый образец (навеска 11 г) предварительно высушивался, а затем помещался в специальную кювету.

Спектроскопический анализ проводился для уточнения структурных показателей каолинита, а также оценки однородности минерального состава образцов. Были сняты ИК-Фурье спектры (FTIR) и спектры оптического диапазона (UV-VIS-NIR). FTIR спектры получены в Геологическом институте РАН с помощью спектрометра Vertex 80v (Bruker, Германия. Оператор – Д.М. Коршунов) в диапазоне 7000–300 см⁻¹ при 256 сканированиях на образец, разрешающая способность измерения 1 см⁻¹. UV-VIS-NIR спектры получены в Химико-аналитическом центре Всероссийского Научно-исследовательского Института Минерального Сырья с помощью TerraSpec 4 (Hi-Res, США. Оператор – В.А. Рассулов) в диапазоне 300–2500 нм. Содержание НОК фазы рассчитано по отношениям параметров полос поглощения FWHM(v4)/FWHM(v1), FWHM(v2)/FWHM(v3) и A(v2)/(A(v2) + A(v3)) для ИК спектров, зарегистрированных в области валентных колебаний OH-групп [Drits et al., 2021]:

$$HOK(\%) = 42.1 FWHM(v4)/FWHM(v1) - 66.78$$
 (1);

$$HOK(\%) = 72.92 FWHM(v2)/FWHM(v3) - 142.36$$
 (2);

$$HOK(\%) = -192.05 A(v2)/(A(v2) + A(v3)) + 174.62$$
(3)

где v1~ 3697 см⁻¹, v2~ 3670 см⁻¹, v3 ~ 3652 см⁻¹, v4 ~ 3620 см⁻¹; FWHM(v) – полная ширина максимума на половине высоты; A(v) – интегральная интенсивность полосы v.

Параметры полос поглощения были получены методом разложения ИК спектров на индивидуальные максимумы при аппроксимации их функцией Лоренца в программе Fityk, математическая основа которой описана в работе М. Войдыра [Wojdyr, 2010]. Результаты вычислений по всем трем регрессионным уравнениям усреднялись, а полученное значение демонстрирует содержание НОК фазы в каолините.

Определение присутствия низких содержаний галлуазита в смеси с каолинитом проводилось путем анализа полос поглощения в диапазоне 1290–1450 нм. Данная методика разработана Дж. Кроули и Н. Верго [Crowley, Vergo, 1988], которые снимали спектры смесей каолинита, галлуазита и диккита в разных пропорциях. Чистый (100%) каолинит в данном диапазоне характеризуется триплетом поглощений с отчетливо выраженными «провалами», соответствующими 1397 и 1415 нм. Галлуазит, если он присутствует в смеси с каолинитом, на спектрах уменьшает разницу между величинами поглощений в составе данного триплета (т.е. уменьшает относительную разницу между высотами трех «пиков»), приводя к общему выравниванию профиля триплета. Эталон спектра мономинерального каолинита был взят из открытой библиотеки спектров «The ASTER» [Baldridge et al., 2009].

Геохимические исследования

Определения элементного состава образцов огнеупорных глин и вмещающих отложений проводились в Геологическом Институте РАН методами рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) с использованием последовательного спектрометра S4 Pioneer (Bruker, Германия. Оператор – Б.В. Ермолаев) и программного обеспечения «Spectra-Plus», в котором определялись основные породообразующие элементы: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) с использованием масс-спектрометра Element2 (Finnigan, Германия. Оператор – А.С. Дубенский). Предел обнаружения метода XRF составляет 0.01%, ICP-MS – 1 ррт. Для химического анализа отбирались навески весом 14 г, которые истирались так же, как и порошки для рентгено-дифракционного анализа.

Интерпретация геохимических данных проводилась с помощью расчётных показателей СІА (Chemical Index of Alteration/химический индекс измененности [Nesbitt, Young, 1982]) и IVC (Index of Compositional Variation/индекс композиционного разнообразия [Юдович, Кетрис, 2000]). Показатели СІА и IVC рассчитывались по формулам 4 и 5 соответственно:

$$100 * Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)$$
 (4);

$$(Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO + MgO + TiO_2) / Al_2O_3$$
 (5);

Для корреляции содержания редкоземельных элементов Шулеповского месторождения с другими геологическими объектами, а также для расчётов геохимических индексов полученные результаты определения содержаний нормировались на нормативные «глины платформ», впервые обобщенные Ю.А. Белашевым [1978], и хондриты, по данным С.Р. Тейлора и С.М. Макленона [Taylor, Mclennan, 1985]. Расчёт Eu/Eu* и Ce/Ce* производился по формулам (4) и (5) соответственно.

Содержание органического углерода и серы в глинах, отобранных из линзы-2, определялось методом пиролиза вещества (Химико-аналитический центр Всероссийского Научно-исследовательского Института Минерального Сырья). Пиролиз проводился с использованием анализатора серы и углерода SC-144DR.

Изучение морфологии и химического состава кристаллов в огнеупорных глинах

Морфологические особенности кристаллов каолинита и ассоциирующих с ним минералов в огнеупорных глинах были изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы исследовались в Палеонтологическом институте РАН им. А.А. Борисяка с использованием электронных сканирующих микроскопов Tescan Vega II и Vega III (оператор – Е.А. Жегалло), с режимом HV – 20 Kv (BSE детекторами), а также в Геологическом институте РАН с использованием электронного сканирующего микроскопа Tescan Vega III (оператор – А.А. Киселев), с режимом HV – 20 Kv (BSE детекторами). Для анализа были взяты образцы из разных участков огнеупорной линзы-1, линзы-2 и верхней огнеупорной линзы. Исследования проводились на свежих сколах образцов, размер каждого подготовленного для СЭМ образца 1 × 1 см. Для определения химического состава

отдельных кристаллов изготавливались специальные полированные шашки в шлифовальной мастерской Института геохимии и аналитической химии РАН.

Использование портативных спектрометров

В полевых работах использовались портативные XRF и LIBS спектрометры. XRF портативный спектрометр (SciAps X-505) использовался для полевого определения содержания основных породообразующих элементов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca). LIBS портативный спектрометр (SciAps Z-300) использовался для определения содержания химических элементов, характеризующих технические характеристики каолинитовых глин (Si, Fe, Ti, Al) и содержания Li. Спектрометры предоставлены компанией Sci-Aps Russia. Методы зачистки обнажений и полевой пробоподготовки для проведения достоверных экспресс анализов апробировались во время полевых работ по изучению контуритовых отложений на севере Марокко при участии диссертанта [Борисов и др., 2020; Коршунов и др., 2021].

Научная новизна

Автором детально проанализировано геологическое строение Шулеповского месторождения; впервые выполнено определение минерального и химического состава каолинитовых глин, залегающих в виде отдельных линз и являющихся перспективным объектом добычи на месторождении, а также осадочных пород, вмещающих линзы. Выявлена минералогическая зональность строения линз огнеупорных глин. Впервые для получения детальной минералого-геохимической характеристики данного объекта использовались современные прецизионные методы исследования, такие как XRF, XRD, ICP-MS.

В результате проведения текстурно-структурного и гранулометрического анализов осадочных пород месторождения впервые реконструированы фациальные обстановки осадконакопления и выяснены их взаимоотношения в пределах Шулеповского месторождения и на примыкающих территориях. На основании литологического и геохимического сопоставлений разновозрастных отложений Рязанской области предложена новая оценка возраста Шулеповского месторождения. По результатам комплексного изучения предложена модель формирования линз огнеупорных глин в глинисто-песчаной аллювиальной толще.

Показана эффективность использования различных спектроскопических методов при изучении месторождений каолинов в научных целях и при оценочных работах. Наиболее подробно, на примере каолинитов Шулеповского месторождения, рассмотрены

результаты оптической спектроскопии (UV-VIS-NIR), ИК-Фурье спектроскопии (FTIR) и лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (LIBS).

Практическая значимость

Каолинит – дефицитное сырье третьей группы согласно стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации [Распоряжение правительства РФ № 2914-р], которое предписывает наращивать запасы, перечисленные в третьей группе полезных ископаемых, на 25 лет вперед. Основным поставщиком каолинита традиционно является Украина, однако в современной сложной политической ситуации необходимо наращивать собственную минерально-сырьевую базу. Шулеповское месторождение – это второе (после Латненского [Бортников, Савко, 2016]) открытое в России крупное аллювиальное месторождение каолинита. Полученные в ходе выполнения настоящей работы свидетельства в пользу образования промышленных скоплений каолинита в древних аллювиальных обстановках центральной части Русской плиты позволяют предполагать возможность обнаружения новых месторождений подобного генезиса и близкого возраста, а результаты изучения их геолого-структурной и минералогогеохимической специфики помогают выявить эффективные поисковые критерии для таких месторождений в центральной части Российской Федерации.

Защищаемые положения и их обоснование

1. Геолого-структурные, стратиграфические и литолого-фациальные исследования в пределах Шулеповского месторождения огнеупорных глин показали, что каолинитовые линзы сосредоточены в отложениях пойменных и старичных фациальных зон крупной речной системы, формировались в неогеновое время и принадлежат усманской свите.

Первое защищаемое положение раскрыто в главе 4 и опирается на литологические и геохимические данные, представленные в главах 3 и 4, а также учитывает стратиграфию и геологическое строение территории, описанные в главе 2.

В результате полевого описания разрезов, изучения текстурно-структурных особенностей отложений непосредственно в геологических разрезах и в шлифах, а также определения распределения размерности частичек вмещающих песков выяснено, что данные отложения формируются в речных системах при периодических паводках.

Геологическое строение Шулеповского месторождения характеризуется значительной изменчивостью содержания глинистого материала как по вертикали, так и по латерали. Вмещающая толща повсеместно субгоризонтально слоистая. В шлифах

наблюдаются текстуры взмучивания. Каолинитовые линзы микрослоистые, толщина слойка варьируется от 0.05 до 0.3 мм, а слоистость обуславливается чередованием слойков тонкого каолинитового материала и слойками крупных агрегатов каолинита, насыщенных обломочным материалом. Гранулометрический анализ вмещающих песков показал, что пески мелкозернистые от плохо до хорошо окатанных.

Мощность отложений Шулеповского месторождения и глубина залегания каолинитовых линз, результаты спорово-пыльцевого анализа, а также текстурноструктурные характеристики отложений и литологические особенности исключают меловой возраст формирования, описанный для Шулеповского месторождения предшественниками [Иевлеев, 1972; Шеховцова, 2018]. Методами литологического сопоставления и геохимической корреляции показана схожесть отложений Шулеповского месторождения и содержит данным [Иосифова, 1971; Фурсикова, 1984 и др.], отвечает речным фациям и содержит значительное количество каолинита вплоть до чистых каолинитовых линз.

2. Минеральный состав линз огнеупорных глин Шулеповского месторождения – каолинит (92-96%), смешанослойный смектит-вермикулит (1-3%), галлуазит (1-2%), тонкодисперсный кварц (1-3%), в краевых зонах линз присутствует гётит. Каолинит преимущественно аутигенный и представлен мономинеральными агрегатами, состоящими из плёнок, гексагональных кристаллов и вермикул (стопок полисинтетических двойников), размерностью от 2 до 150 мкм; галлуазит присутствует в виде трубчатых кристаллов на поверхности плёнок каолинита, что подтверждает его аутигенную природу. Каолинит характеризуется низким содержанием высокоупорядоченной фазы.

Второе защищаемое положение раскрыто в главе 3 и сформулировано по результатам рентгено-дифракционного анализа, исследования образцов каолинитовых глин методом сканирующей электронной микроскопии и ИК спектроскопии, спектроскопии в диапазоне UV-VIS-NIR, а также ICP-MS.

В результате детального изучения Шулеповского месторождения уточнён минеральный состав каолинитовых линз. Путём компьютерного моделирования дифрактограмм и ИК-Фурье спектральных исследований определены кристаллические характеристики каолинита и рассчитаны содержания НОК фазы. UV-VIS-NIR спектроскопия позволила определить наличие галлуазита и гётита.

3. Предложена модель формирования высококаолинитовых линз Шулеповского месторождения. Образование аутигенного каолинита происходило в результате частичного разрушения терригенного обломочного материала и перекристаллизации тонкодисперсного аллотигенного каолинита в условиях химически агрессивной (кислой) среды заболачивающихся полузамкнутых и замкнутых старичных и пойменных континентальных водоемов.

Третье защищаемого положение раскрыто в главах 2, 3, 4. Каолинитовые линзы локализованы в старичных отложениях, где происходило накопления привнесённого материла (аллохтонный каолинит, смектит и неглинистые алюмосиликаты). На это указывают морфологические и текстурно-структурные особенности линз. Такой материал в застойных водных условиях разрушается с образованием аутигенного каолинита. Образование каолинита in situ доказывается наличием неразрушенных гексагонов, вермикулярных агрегатов и плёнок каолинита. На низкие pH среды косвенно указывают аномальные значения Се/Се*. Распределение РЗЭ в каолинитовых глинах близко таковому в глинах Русской платформы, сформированных в гумидном климате.

4 Минеральный состав линз Шулеповского месторождения огнеупорных глин характеризуется высоким содержанием каолинита при невысоком содержании вредных примесей (Fe, Ti, S, C), что позволяет рассматривать этот объект как месторождение <u>каолинита</u> – дефицитного минерального сырья. В южной части Рязанской области и на сопредельных территориях в пределах современных крупных водоразделов сохранились от размыва насыщенные глинозёмом неогеновые аллювиальные отложения, среди которых пойменные и старичные фации представляют наибольший интерес для дальнейших поисков каолинитовых глин.

Четвертое защищаемое положение раскрыто в главе 3, где подробно обсуждается минеральный и химический состав отложений Шулеповского месторождения.

По данным Американской геологической службы (USGS), каолины в зависимости от их «чистоты» используются в различных сферах хозяйственной деятельности человека. Наиболее чистое сырьё считается каолинитовым и используется при производстве продуктов с высокой надбавочной стоимостью, таких как бумага. В отечественных ГОСТах отсутствует понятие каолинитового сырья, между тем мономинеральный каолинит необходим для производства во многих промышленных отраслях. Отсутствие чётко прописанных характеристик в нормативных документах выводит мономинеральный

каолинит из поля зрения добывающих предприятий, приводя к дефициту такого сырья на внутреннем рынке.

Полученные результаты исследования каолинитовых глин Шулеповского месторождения демонстрируют отсутствие вредных примесей, таких как гидроксиды железа, примеси углерода, а также других глинистых минералов. Согласно отчёту USGS за 2020 год, где приведены основные свойства и характеристики как каолинового, так и каолинитового сырья, каолинитовые линзы Шулеповского месторождения имеют высокую минеральную чистоту, которая по всем критериям отвечает высокосортному каолинитовому сырью.

Из производственных отчётов, а также авторских наблюдений следует, что проявления каолинита встречаются от 10 до 20 км к С-3, С-В, Ю и 3 от Шулеповского месторождения. Все каолиноносные отложения имеют ряд общих черт: они все локализуются в пределах водоразделов на высоте выше 180 м; каолиновые глины представлены серией субгоризонтальных линз, залегающих в глинисто-песчаных толщах с похожими структурно-текстурными особенностями; вмещающие каолинитовые глины и пески имеют близкие показатели распределения размерности частичек. Главным объединяющим фактором является неогеновый возраст данных отложений. Делается вывод о близости условий формирования каолинитовых глин всей описываемой территории, которые формировались в застойных водных условиях. Южная часть Рязанской области имеет высокий потенциал для обнаружения новых месторождений огнеупорных глин.

Апробация работы и публикации

По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК (Литология и полезные ископаемые, Океанология). Одна статья в сборнике статей «Смирновский сборник».

 Борисов Д.Г., де Вегер В., Иванова Е.В., Коршунов Д.М., Рязанова Е.И., Астати Я. Полевые геохимические и минералогические исследования миоценовых отложений в контуритовом канале на севере Марокко // Океанология. 2020. Т. 60. № 1. С. 162–164.

2. Коршунов Д.М., Богуславский М.А. Минеральный состав и морфологические особенности каолинита керамических глин Шулеповского месторождения (Рязанская область, центральная часть Европейской России) // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 2. С. 184–190.

3. Коршунов Д.М., Богуславский М.А. Минералого-геохимические особенности, генезис и возраст огнеупорных глин Шулеповского месторождения (Рязанская область, центральная часть Европейской России) // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 1. С. 85–102.

Статьи, опубликованные в прочих изданиях:

 Богуславский М.А., Коршунов Д.М., Вильданов Д.И. Каолин – критическое сырье для РФ? / Смирновский сборник под ред. Старостина В.И. М.: МАКСПресс, 2021. С. 342–355.

Основные положения докладывались на конференциях:

1. Коршунов Д.М., Богуславский М.А. Электронно-микроскопическое изучение минералогии огнеупорных глин Шулеповского месторождения / Всероссийская конференция с международным участием «Ломоносовские чтения». 2020. Москва. 15–24 июля;

2. Коршунов Д.М., Вильданов Д.И. Вероятный возраст Шулеповского месторождения и проблемы его определения / Молодежная конференция «Ломоносов». 2021. Москва. 12–23 апреля;

3. Коршунов Д.М., Богуславский М.А. Возможные пути формирования Шулеповского месторождения / Всероссийская конференция с международным участием «Ломоносовские чтения». 2021. Москва. 23–29 апреля;

4. Вильданов Д.И., Богуславский М.А., Коршунов Д.М. Каолиновые глины – Критическое сырье для РФ? / Всероссийская конференция с международным участием «Ломоносовские чтения». 2021. Москва. 23–29 апреля;

5. Богуславский М.А., Коршунов Д.М., Вильданов Д.И. Бразилия – основной поставщик каолинита. Особенности генезиса месторождений Бразилии / Всероссийская конференция с международным участием «Ломоносовские чтения». 2021. Москва. 23–29 апреля;

 Labutin T.A., Kozin A.M., Korshunov D.M. Clay classification using a handheld laser-induced breakdown spectrometer / Road to CAC 2022. Zoom conference. Courmayeur. 2021 20–21 июля.

7. Коршунов Д.М., Самсонов А.А., Богуславский М.А., Скорина Е.Г. Применение портативных LIBS и XRF анализаторов SciAps для полевой геохимии / 17-й горно-геологический форум «MINEX». 2021. Москва. 5–7 октября.

8. Коршунов Д.М., Сахаров Б.А., Звягина Б.Б. Определение степени дефектности каолинитов Шулеповского месторождения методами моделирования рентгеновских дифракционных картин и разложения ИК спектров / XII-я всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». 2021. Черноголовка. 27–28 октября.

Личный вклад автора

Автор организовал и провел полевые исследования в 2019, 2020 и 2021 гг., включавшие работы в карьере и на керноскладе добывающего предприятия ООО «АТП РТА», а также геолого-съемочные работы в Милославском и Скопинском районах Рязанской области РФ.

Автором лично выполнены описания разрезов в обнажениях, документация керна скважин и отбор каменного материала, разработка оптимального комплекса аналитических работ и пробоподготовка, интерпретация результатов рентгено-дифракционного и рентгено-флуоресцентного анализов. Автором изучены текстурно-структурные особенности осадочных пород Шулеповского месторождения и прилегающих территорий литолого-петрографическими методами И методом сканирующей электронной микроскопии. Под руководством Б.А. Сахарова (ГИН РАН) было проведено моделирование FTIR спектров с целью оценки степени упорядоченности каолинита. Под руководством В.А. Рассулова (ВИМС) проводилось моделирование UV-VIS-NIR спектров для оценки содержания оксидов и гидроксидов железа. С учетом комплекса собственных новых и литературных данных автором самостоятельно разработана модель формирования промышленных скоплений каолинита на Шулеповском месторождении.

Термины и сокращения

На фотографиях и на изображениях дифрактограмм:

К – каолинит; S – смектит; V – вермикулит; S-V – смешанослойный смектитвермикулит; М – слюда; Q – кварц.

Термины, используемые в тексте диссертации:

вермикула каолинита – столбчатый агрегат полисинтетических двойников;

XRD – рентгено-дифракционный анализ;

XRF – рентгено-флуоресцентный анализ;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

Порошкограмма – дифракторамма, полученная с неориентированного препарата.

Нумерация образцов, отобранных из керна скважин, представлена в следующем виде: П9/18.4, где П9 соответствует номеру скважины, а 18.4 – глубине в метрах.

Нумерация образцов, отобранных из карьера или обнажения, представлена в следующем виде: *IV-1*, где первая цифра обозначает номер разреза, римская – номер слоя сводного разреза, а цифра после тире – порядковый номер образца.

Благодарности

Автор выражает свою глубокую признательность научному руководителю Богуславскому Михаилу Александровичу, доценту кафедры геологии, геохимии и экономики полезных ископаемых МГУ, за помощь в выборе темы исследований, методическое и научное руководство, а также за поддержку в трудное время. Автор благодарен Гаврилову Юрию Олеговичу (ГИН РАН) за помощь при освоении тонкостей литологического анализа и методов интерпретации его результатов, а также методические наставления при изучении специфики осадочных процессов. Автор выражает свою безграничную признательность Щепетовой Елене Владимировне (ГИН РАН) за научное сопровождение работы от самого начала и до конца, а также за помощь в структурировании текста диссертации.

Автор признателен многим специалистам за помощь в проведении аналитических работ и обсуждении результатов. Отдельную благодарность выражаю Г.Н. Александровой (ГИН РАН), Е.А. Жегалло (ПИН РАН), В.А. Рассулову (ВИМС), Е.В. Крупской (ГИН РАН) и Б.А. Сахарову (ГИН РАН), П.А. Прошиной (ГИН РАН) и К.В. Домогацкой (ГИН РАН).

Структура и объем работы

Диссертационная работа включает введение, 4 главы: «История геологических и минералогических исследований», «Геолого-географическая характеристика района», «Геология, минералогия и геохимия Шулеповского месторождения», «Обстановки осадконакопления и возможный источник материала», заключение, библиографический список. В состав работы включено 1 приложение. Работа изложена на 132 страницах, содержит 10 таблиц, 45 рисунков. Библиографический список содержит 127 наименований.

1. ИСТОРИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Геологическая изученность территории

Первые региональные геологические сведения о территории Рязанской области были получены в 1841 году, когда горным инженером А.И. Оливьери был представлен отчет о геологии данной территории. В 1854 году Г.А. Романовский исследовал разрезы каменноугольных и юрских отложений в районе г. Пронска и составил геологическую карту для южной части Рязанской губернии. Среди работ геологов XIX века также следует выделить работу Э.А. Струве, который первый составил геологическую карту масштаба 1:168 000 [Иевлеев, 1988].

В период 1905-1930 гг. возросла интенсивность геологических исследований и был проведен большой объемом буровых работ по поиску и разведке угольных пластов. В 1939 г. была осуществлена «десятиверстная» геологическая съемка, заключающая площадь листа N-37-XXII. Примерно в это время была опубликована работа М.С. Швецова [Швецов, 1938], в которой была описана геологическая история пригородного бассейна до «динантской эпохи» (карбон).

В 1934–1942 гг. государством инициируется следующий этап подробного геологического исследования центральной части РСФСР. Почти вся территория листа N-37-XXII была охвачена геологическими исследованиями, проводимыми геологами под руководством М.А. Баталиной и П.А. Герасимова [Иевлеев, 1972]. Результатом этой работы стало обнародование геологической карты масштабом 1:50000, стратиграфическое расчленение дочетвертичных, в первую очередь мезозойских отложений, до ярусов, каменноугольных и девонских отложений до горизонтов и четвертичных отложений. Была впервые выделена Приднепровская морена, комплекс пород, подстилающих и покрывающих ее, а также аллювиальные отложения различного возраста [Иевлеев, 1988]. Позднее, более детальными, уточняющими съёмочными работами в западной части листа занимались П.А. Герасимов, Н.Г. Комиссаров, Е.Ф. Левина, М.В. Шмидт, И.И. Тихова.

Следующие 20 лет все геологические работы касались исключительно поисков полезных ископаемых. В 1947 г. О.А. Глико и В.И. Ечеистовой была составлена сводная комплексная геологическая карта южного крыла угольного бассейна Московской синеклизы масштаба 1:300 000. В 1959 г. была выполнена аэромагнитная съемка масштаба 1:200 000, охватывающая территорию листа N-37-XXII.

В 1962 году недалеко от ж/д станции Горлово (в 25 км к С-3 от пос. Милославское) была пробурена опорная скважина глубиной 930 м, которая вскрыла породы кристаллического фундамента. Бурение этой скважины позволило уточнить стратиграфию палеозойских отложений и изучить гидрогеологический режим глубинных слоев [Иевлеев, 1988]. В 1963 г. была опубликована геологическая карта масштаба 1:1000000 (лист N-37) І-го поколения. Коллективом авторов были проведены масштабные геолого-съемочные работы и сведены все известные на тот момент работы, посвященные геологическому строению огромной площади [Урусбиева, Бреслав, 1962].

Огромный вклад в изучение неогеновых пород Европейской части современной России внесла Ю.И. Иосифова, которая учувствовала в государственных геологосъемочных работах карт первого и второго поколений, а также изучала геологическое строение Окско-Донской низменности [Иосифова, 1971]. Г.В. Холмовой первым выделил Палеодон, а И.В. Фурсикова, ученица Ю.И. Иосифовой, исследуя неогеновые отложения территории от г. Рязань до г. Липецк, значительно расширила накопленные данные о строении и возрасте данных отложений. В результате этих работ стало понятно распространение неогеновых отложений в пределах данной территории, их генезис и фациальное распределение [Фурсикова, 1984; Холмовой, 1974].

Во второй половине 1980-х гг. интенсивность геологических работ резко падает. В период 1985-2000 гг. публиковались только локальные отчеты о разведке строительных материалов. Однако стоит выделить ряд широких работ, затрагивающих южную часть Рязанской области. В 1993 под авторством М.К. Махлиной выходит в свет монография, посвященная карбону Воронежской антеклизы и Московской синеклизы, а в 1995 г. под авторством Г.Д. Родионовой – посвященная девону тех же территорий под эгидой межведомственного стратиграфического комитета [Махлина и др., 1993; Родионова и др., 1995]. В этих работах были подробно описаны выходы изучаемых отложений в пределах этой территории. Позже, в 1998 г, Д.А. Ивановым была описана титан-циркониевая россыпь несколько северо-западнее поселка Милославское [Иванов, 1998].

В 2015 г. силами сотрудников ВСЕГЕИ публикуются результаты геолого-съемочных работ для карты третьего поколения (лист N-37) [Кузьмин и др., 2015]. В последние годы работ, посвященных Милославскому району, практически нет, помимо производственных отчетов о разведке месторождений огнеупорных глин, известняков, доломитов и прочих строительных материалов. Последняя работа по геологии южной части Рязанской области, посвящённая особенностям месторождения рения в Скопинском районе была опубликована И.В. Викентьевым [2019].

1.2 История изучения каолинита

Рассматривая историю изучения каолинита, стоит отдельно остановиться на двух различных путях накопления знаний об этом минерале. Первый связан с геологией каолинита, со способами его формирования и переноса, с пространственными структурами аккумуляции и геологическими формациями, где он может формировать значимые скопления. Второй путь связан с внутренним строением каолинита. Вопрос о его кристаллических особенностях и внутренних дефектах долго оставался открытым [Дриц, Коссовская, 1991] и ответить на него смог коллектив под началом Б.А. Сахарова и В.А. Дрица лишь в 2016 г. [Sakharov et al., 2016].

Каолинит впервые был описан в середине XVII века китайским ученым Сун Инсином. В последствии его изучали многие исследователи. В середине XX века огромный вклад в понимание способов образования каолинита внес французский геолог Дж. Милло [Millot, 1964], который показал основной путь формирования каолинита – активный гидролиз в жарком гумидном климате. В дальнейшем его исследования дополняли и развивали другие исследователи. В.Л. Вассоевич с коллегами доказал приверженность каолинита к кислой среде [Вассоевич и др., 1983], Д.Д. Котельниковым показаны подробные механизмы преобразования материала на пути синтеза каолинита [Котельников, Конюхов, 1986], он продемонстрировал, что слюды в гумидном климате при выщелачивании переходят в смектит и вермикулит и в итоге трансформируются в каолинит, иногда с галлуазитом. Помимо них, в изучении каолинита можно отметить ряд выдающихся исследователей [Ратеев, 1964; Викулова и др., 1973; Weaver, 1976; Chamley, 1989; Бортников, и др. 2010; Бортников и др. 2016; Слукин и др., 2016], которые постепенно расширяли представления о геологических средах его накопления и преобразования, а также минералогии каолинов различных фациальных обстановок.

Вместе с тем формировались знания и об альтернативных путях синтеза каолинита. Английскими и японскими геологами показаны гидротермальные пути образования этого минерала [Kitagawa, Köster, 1991; Bristow, 1993]. На завершающих стадиях «жизни» гидротермальной системы при низких значениях pH из остаточного раствора формируются минералы группы каолинита (каолинит-диккит-галлуазит). Другими геологамиисследователями показано, что каолинит является типичным минералом застойных водных условий. Его формирование может происходить в болотных и старичных условиях также при низких pH за счет разрушения алюмосодержащих силикатов при взаимодействии с реакционноспособным органическим веществом [Keller, 1953; Бортников и др., 2016].

Основными местами накопления промышленно-значимых концентраций каолинита являются коры выветривания по кристаллическим щитам, магматическим и метаморфическим комплексам. Часто каолинит накапливается в зонах аккумуляции материала размываемых кор выветривания [Wilson, 2004; Wilson et al., 2006; Ремезова, Кузьманенко, 2013; Горбачев, Васянов, 2015]. Месторождения каолинита локализуются и в гидротермальных зонах долгоживущих гранитных массивов. Каолинит образуется как в самих гидротермальных жилах, так и заполняет поровые пустоты вмещающих пород [Hanson, 1966; Kitagawa, Köster, 1991; Bristow, 1993]. Иногда каолинитовые прослои накапливаются в угольных пластах, так называемых тонштейнах [Викулова и др., 1973].

В качестве необычных обстановок накопления значимых концентраций каолинита можно выделить морские прибрежные и шельфовые зоны. В пределах крупной каолиноносной провинции реки Капим (Бразилия), серия месторождений образовалась в морских условиях за счет постепенного размыва кор выветривания и переноса материала реками на значительное расстояние с последующей гравитационной дифференциацией в крупного палеозалива Атлантического океана Santos, Rossetti, 2008]. водах Месторождения Хабобе и Хасбаре (Египет) представляют собой каолинитовые линзы, «зажатые» в мощных доломитовых пачках, генезис месторождений напоминает Бразильские месторождения, где происходит размывание коры выветривания и перенос материала непосредственно в море [Baioumy et al., 2012].

Активное изучение внутренней структуры каолинита началось в 1950-ых гг., связано это с проникновением рентгено-дифракционного метода в геологию. Одним из основоположников таких исследований был Американский исследователь С.В. Бейли [Bailey, 1963]. Уточненное строение кристаллов каолинита показали Д.Л. Биш и Р.Б. Дрил [Bish, Dreele, 1989]. Характерной чертой большинства каолинитов является дефектная структура, описанная множеством исследователей [Brindley et al., 1986; Bailey, 1988]. А вот описание природы дефектов вызывало множество споров, так как искажения реальной структуры слоев 1: 1 не допускает дефектов упаковки, таких как взаимное вращение слоев на 120°, трансляции слоев b/3 и смещение вакансий. В разное время предлагались различные модели таких дефектов [Murray, 1954; Plancon, Tchoubar, 1977], однако, А.С. Букиным была доказана несостоятельность ранее предложенных вариантов [Bookin et al., 1989].

В 1990 г. А. Планк и С. Захари [Plancon, Zakharie, 1990] предложили альтернативный подход к структурной характеристике каолинита. Они выделили два типа упаковок каолинита, «левые» и «правые», и представили, что дефектность связана с их хаотичным

распределением в кристаллах каолинита. В последствии такая модель получила подтверждение [Kogure, Inoue, 2005; Kogure, 2011]. Окончательную точку в этом вопросе поставили Б.А. Сахаров с коллегами, показав точные способы расчета распределения содержаний «левых» и «правых» структурных упаковок и выделив высокоупорядоченные (HOK) и низкоупорядоченные каолиниты (LOK) [Sakharov et al., 2016].

2. ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА

2.1 Физико-географический очерк

Шулеповское месторождение находится в Милославском районе Рязанской области (рис. 1). Район располагается в южной природно-экономической зоне Рязанской области. Расстояние до города Рязани, областного центра, составляет 136 км. Протяженность территории с севера на юг – 42 км, с запада на восток – 59 км. Милославский район граничит на севере со Скопинским, на северо-востоке – с Ряжским районом Липецкой области, на юго-востоке – с Чаплыгинским, на юге – с Лев-Толстовским, на юго-западе – с Данковским, а на западе – с Куркинским и Кимовским районами Тульской области. Территория включает в себя 10 муниципальных образований, насчитывается 126 населенных пунктов. Административном центром Милославского района является поселок городского типа Милославское (площадь района составляет 1397 км², а население на 2010 год – 14 553 чел.



Рис. 1. Расположение Шулеповского месторождения.

Тис. 1. Гасположение шулеповского месторождения.

а – общий план; б – расположение Шулеповского месторождения.

1 – границы государств; 2 – реки; 3 – границы областей; 4 – автодороги; 5 – ж/д пути; 6 – границы месторождения.

Климат на данной территории умеренно-континентальный, с теплым летом и холодной зимой. Основными реками района являются Ранова, Паника, Сухая Полотебня, Кочуровка, Питомша, Брусна, Мокрая Полотебня, Муравка, Круглянка, Рожня и Дриска. В районе расположено несколько прудов. Наиболее крупные из них находятся на реках Мшара и Сухая Табола. Общая площадь болот составляет 0.3 % от всей территории муниципального образования, а леса занимают до 3% территории района. Они распространены в окрестностях сел Мураевня, Нарышкино, Лубянка, Воейково, Прямоглядово, Потапово, Гаи, Богородицкое и Топилы. Также в районе имеется местное лесничество [Ананьева, 2019].

По территории района проходит Юго-Восточная железная дорога, находятся железнодорожные станции "Милославское" и "Топиллы", разъезд "Спасский", разъезд "Гротовский", где принимаются пассажирские и грузовые поезда. Также проходит электропоезд местного сообщения Мичуринск-Павелец [Ананьева, 2019].

2.2 Стратиграфия юга Рязанской области

Территория юго-западной части Рязанской области относится к Среднерусской возвышенности. С точки зрения современного географо-геоморфологического районирования, территория Милославского административного района расположена в Верхнедонской морфологической подобласти Среднерусской возвышенности [Кривцов, Комаров, 2011].

Южная часть Рязанской области в геологическом отношении расположена в зоне сочленения северо-восточного борта Воронежской антеклизы и юго-восточного склона Московской синеклизы, двух крупных тектонических структур первого порядка, выполненных палеозойско-мезозойскими континентальными и морскими отложениями (рис. 2). Осадочная толща территории Милославского района сложена палеозойскими (девонскими и карбоновыми), мезозойскими (юрскими и меловыми) и кайнозойскими (неогеновыми и четвертичными) отложениями (рис. 3). В кайнозойское время эта территория подвергалась активному размыву, формировалась крупная речная система Палеодона, что отразилось на геологическом строении данной территории.



Рис. 2. Тектоническая карта восточной Европы по [Колосов, 1982].

Чёрный квадрат – южная часть рязанской области; 1 – платформенный чехол, мощностью < 2000 м; 2 – платформенный чехол, мощностью > 2000 м; 3 – антеклизы; 4 – кристаллические щиты; 5 – области каледонской складчатости; 6 – области герцинской складчатости; 7, 8 – плиты молодой платформы; 9 – области альпийской складчатости; 10 – кайнозойские впадины межгорных и краевых прогибов; 11 – разломы (а), геологические границы (б).

На изучаемой территории неизвестны осадочные отложения древнее девонских, в единственной опорной скважине, пробуренной до фундамента, в окрестностях г. Горлово (в 20 км к северу-западу от пос. Милославское), на интрузивных породах докембрия залегают породы эйфельского яруса среднего девона [Урусбиева, Бреслав, 1963; Геология СССР, 1971]. Однако в сопредельных районах в скважинах вскрыты отложения нижнего кембрия.

О строении кристаллического фундамента можно судить только по единичным опорным скважинам, пробуренным на сопредельных территориях. Известно, что северозападнее изучаемого района (в окрестностях пос. Смородино) развиты ортогнейсы, а восточнее (в г. Ряжске) вскрыты гнейсы. Д.Н. Утехиным [1956] они отнесены к архею. Повидимому, все они прорваны интрузиями, одна из таких интрузий вскрыта скважиной в окрестностях г. Горлово.



Рис. 3. Участок геологической карты N-37 третьего поколения масштаба 1:1000000, включающий южные части Тульской и Рязанской областей и северную часть Липецкой области по [Кузьмин, 2015].

1-2 неогеновые отложения: 1 – плиоценовые; 2 – плиоцен-миоценовые усманской свиты; 3 – верхнемеловые отложения икшинской и волгушинской свит; 4 – нижнемеловые отложения бутовской толщи; 5-6: верхне- и среднеюрские отложения: 5 –алпатьевская и великодворская свиты; 6 – аркинская и железногорская свиты; 7-10 – нижнекарбоновые отложения: 7 – серпуховского яруса; 8, 9 – бобриковской и тульской свит (соответственно) визейского яруса; 10 – малеевской свиты турнейского яруса; 11-12 – верхнедевонские отложения фаменского яруса: 11- плавская свита; 12 – оптуховская свита.

2.2.1 Девонская система

Верхний отдел

Фаменский ярус

Лебедянская свита (D₃*lb*) сложена доломитами, доломитизированными известняками, с прослоями гипса и ангидрита, а также гнездами и линзами селенита, реже целестина. Лебедянская свита залегает на фундаменте повсеместно со следами размыва. Мощность до 35 м [Тихомиров, 1995].

Оптуховская свита (D₃*op*). Свита залегает согласно, образуя четкую литологическую границу. Слои мощностью от 3–10 до 14 м сложены массивными, толстоплитчатыми доломитами от светло-желтых до буровато-серых (рис. 4). Мощность свиты 53 м [Родионова и др.,1995].

Плавская свита (D₃*pl*) залегает на доломитах оптуховской со следами размыва и имеет меньшее распространение по сравнению с нижележащими. Она представлена мелкои тонкозернистыми доломитами, реже доломитизированными известняками с прослоями мергелей и глин (рис. 5). Мощность плавской свиты до 60 м [Утехин, Сорская, 1971; Кузьмин и др., 2015].

Озёрская свита (D₃*oz*) залегает согласно. Сложена переслаивающимися загипсованными доломитами и доломитово-сульфатными породами. Мощность свиты 50 м [Родионова и др., 1995].

Хованская свита (D₃*hv*) залегает согласно. Представлена светло-серыми загипсованными доломитами, сменяющимися вверх по разрезу белыми известняками. Мощность свиты 76 м [Родионова и др., 1995; Кузьмин и др., 2015].

2.2.2 Каменноугольная система

Нижний отдел

Турнейский ярус

Малеевская свита (C₁*ml*) представлена в пределах данной территории в виде «останцов». Граница с нижележащими отложениями согласная. Сложена гидрослюдистыми и каолиновыми глинами зеленоватых и голубоватых оттенков. В глинах встречаются прослои зеленовато-серых, глинистых, сильно пиритизированных известняков мощностью до 1 м, местами с многочисленными брахиоподами. Мощность свиты достигает 10–14 м [Махлина и др., 1993].



Рис. 4. Выходы толстоплитчатых доломитов D₃*ор* у деревни Потапово (Рязанская область). известняков D₃*pl* в долине Дона у деревни

Рис. 5. Выходы доломитизированных Потапово (Рязанская область).

Упинская свита (C₁*up*) в результате предвизейского размыва сильно эродирована и присутствует в виде «останцов», приуроченных к структурным депрессиям палеорельефа. Согласно залегает на глинах малеевской свиты. Представлена пелитоморфными известняками с характерными для этой свиты брахиоподами. Максимальная мощность 15-22 м [Махлина и др., 1993].

Визейский ярус

Бобриковская свита (C1bb) залегает со значительным перерывом на нижележащих известняках. Отложения бобриковской свиты неоднородны, постепенно континентальные (на севере) сменяются прибрежно-морскими осадками (на юге). Среди пород выделяются углесодержащие глины и пласты углей, пестроцветные и каолиновые глины, иногда карбонатные глины. Отложения охарактеризованы спорово-пыльцевым комплексом: Knoxisporites literatus, Densosporites variabiliux, Lycospora pusida, Monilospora culta и Cincturasporites appendices [Решение...,1990]. Мощность свиты до 75 м [Махлина и др., 1993].

Липкинская свита ($C_1 lp$) с размывом залегает на отложениях девона и карбона. Её стратиграфическое положение не отсутствия до конца ясно из-за полного палеонтологических остатков. Прямой контакт между бобриковской и липкинской свитами не обнаружен [Махлина и др., 1990]. Сложена пестроцветными глинами с прослоями сиаллитов. В разрезе липкинской свиты отмечается наличие 4–7 галлуазит-аллофановых прослоев. Мощность свиты до 13 м [Махлина и др., 1990].

Тульская свита (C1*tl*) залегает согласно на отложениях бобриковской и липкинской свит или с размывом на породах турнейского яруса. Нижняя часть свиты сложена пепельносерыми, белыми, ярко-желтыми равномерно тонко- и мелкозернистыми кварцевыми песками, различной степени слюдистыми. Мощность тульской свиты от 10 до 50 м [Махлина и др., 1990].

2.2.3 Юрская система

Средний и верхний отделы

Батский ярус

Вейделевская свита (J₂*vv*) с размывом залегает на палеозойских отложениях. Представлена чередованием серых и светло-серых песков, алевритов и глин. Для вейделевской свиты характерно наличие спорово-пыльцевых комплексов батского возраста. Мощность до 12 м [Олферьев, 2012].

Аркинская свита (J₂*ar*) залегает согласно. Сложена серо-белыми разнозернистыми песками, с примесью алевритов и глин с незначительным количеством пирита. Охарактеризована спорово-пыльцевым комплексом батского возраста. Мощность до 40 м [Олферьев, 2012].

Железногорская свита (J₂*zg*) залегает согласно. Сложена темно-серыми и черными углистыми алевритовыми глинами и алевролитами с углефицированными растительными остатками и прослоями мелкозернистых песков. Мощность свиты до 10 м [Гос. геол. карта лист N-37 (38), 1999].

Келловейский ярус

Алпатьевская свита (J₂*ap*) представлена бурыми мелкозернистыми песками с растительным детритом. В основании свиты наблюдаются песчаные пиритизированные глины с обуглившимися растительными остатками [Олферьев, 2012].

Великодворская свита (J₂vd) сложена серыми и серовато-коричневыми алевритовыми глинами, в основании – с железистыми оолитами. Также прослеживаются линзы среднезернистых песков с многочисленными остатками ископаемой фауны: аммонитов, двустворчатых моллюсков, белемнитов и фораминифер. Мощность свиты до 12.5 м [Кузьмин и др., 2015].

Фатежская свита (J₂*ft*) развита на юго-западе территории и представлена светлосерыми карбонатными глинами с нижне-среднекелловейскими аммонитами.

Фаунистический комплекс охарактеризован Д.Н. Киселевым и М.А. Роговым [Киселев, Рогов, 2005]. Мощность свиты до 30 м [Кузьмин и др., 2015].

Подосинковская свита (J₂₋₃*po*) представлена светло-серыми глинами со стяжениями глинистых фосфоритов, с линзами и прослоями плотных мергелей, иногда с железистыми оолитами. Содержит рассеянные растительные остатки. В нижней части свиты (до 3–5 м) встречены аммониты верхнекелловейского возраста [Киселев, Рогов, 2005]. Мощность свиты достигает 13 м [Олферьев, 2012].

2.2.4 Меловая система

Меловые отложения с несогласием залегают на юрских, карбоновых и девонских отложениях [Олферьев, 2013]. В пределах южной части Рязанской области известны лишь отложения нижнего отдела [Кузьмин и др., 2015]. Максимальная мощность на данной территории не превышает 45 м.

Нижний отдел

Валанжинский ярус

Льговская толща (K1lg) залегает с размывом. Представлена желтовато- и зеленоватосерыми среднезернистыми глауконит-кварцевыми песками, с «фигурными» стяжениями песчаных фосфоритов. В отложениях толщи присутствуют аммониты, белемниты и двустворчатые моллюски, датируемые валанжином. Мощность толщи 2–5 м, иногда достигает 10 м [Олферьев, 1986].

Ростовская свита (K₁*rs*) сложена зеленовато- и желтовато-серыми среднезернистыми кварцевыми, а в основании – глауконит-кварцевыми песками, аналогичными описанным в льговской толще. Мощность свиты 5–15 м [Гос. геол. карта лист N-37 (38), 1999; Кузьмин и др., 2015].

Воловская толща (K₁*vv*) представлена относительно более глубоководными отложениями: темно-серыми алевритовыми глинами и глинистыми алевритами с раковинами аммонитов и фораминифер. Мощность толщи достигает 11 м [Олферьев, 1986]. *Барремский ярус*

Бутовская толща (K₁bt) на территории южной части Рязанской области сохранилась локально в виде «останцов». Представлена тонким горизонтальным переслаиванием сиреневых и лиловых алевритовых глин с глинистыми алевритами и тонкозернистыми

песками. Вверх по разрезу увеличивается количество песчаного материала вплоть до чистых тонкозернистых кварцевых песков. Возраст толщи установлен по ее стратиграфическому положению и предположительно относится к баррему. Мощность толщи до 19 м [Олферьев, 2012; Кузьмин и др., 2015].

Аптский ярус

Сассовская свита (K₁ss) залегает согласно. Сложена светло-серыми мелкосреднезернистыми песками с прослоями алевролитов. Мощность свиты до 20 м [Олферьев, 2013].

Икшинская свита (K_1ik) залегает с отчетливо выраженным несогласием на бутовской толще или более древних меловых отложениях. Представлена белыми среднезернистыми кварцевыми песками, в которых обычно наблюдается косая или тонкогоризонтальная слоистость. Присутствуют прослои глин, которые содержат остатки растений: *Sphenopteris goepperti, Weichselia reticulata, Phlebopteris pectinata* [Герасимов, 1971; Олферьев, 1986]. Мощность свиты до 28 м.

Ворохбинская свита (K₁vr) залегает согласно. Сложена ритмичными темно-серыми слабослюдистыми алевритовыми и глинистыми песками. Для песчаного материала ворохбинской свиты характерна эпидотовая минерализация тяжелой фракции [Олферьев, 1986; Олферьев, 2013].

Волгушинская свита (K₁vlg) представлена серыми глинами, алевритами и тонкозернистыми песками с пластами крупнозернистого песка с конкрециями сидерита в основании. В волгушинской свите установлен аптский спорово-пыльцевой комплекс [Олферьев, 1986]. Мощность свиты до 16 м [Кузьмин и др., 2015].

Отложения икшинской, ворохбинской и волгушинской свит, по данным геологосъемочных работ [Гос. геол. карта лист N-37 (38), 1999; Кузьмин и др., 2015], на территории южной части Рязанской области не расчленяются и приводятся в виде единой толщи (K₁*ikvlg*), которая отличается от ниже- и вышележащих по характерному составу споровопыльцевых комплексов [Олферьев, 1986; Олферьев, 2013]. Мощность 50 м.

Криушанская свита (K₁kr) распространена локально. Сложена светло-серыми разнозернистыми косослоистыми кварцевыми песками. Содержит остатки ископаемой флоры и спорово-пыльцевые комплексы аптского возраста. Мощность свиты до 5 м [Кузьмин и др., 2015].

Девицкая свита (K1*dv*) залегает согласно. Сложена голубовато- и коричневатосерыми глинами с подчиненными прослоями глинистых алевритов и угля. Содержит остатки ископаемой флоры и спорово-пыльцевые комплексы аптского возраста. Мощность свиты до 5 м [Герасимов, 1971].

Волчинская свита (K₁vc) залегает согласно. Сложена белыми мелкозернистыми кварцевыми песками с пластообразными конкрециями сливных песчаников, содержащими остатки ископаемых растений. Мощность свиты до 20 м [Герасимов, 1971; Олферьев, 1986; Кузьмин и др., 2015].

Палеогеновые отложения в пределах южной части Рязанской области и сопредельных областей неизвестны.

2.2.5 Неогеновая система

По результатам съемочных работ [Урусбиева, Бреслав, 1963; Кузьмин и др., 2015], было показано, что на территории Милославского района непосредственно под четвертичными отложениями залегают меловые, карбоновые, а в некоторых случаях девонские породы (рис. 6 а). По мнению Ф.И. Урусбиевой и А.Н. Кузьмина, неогеновые отложения в пределах Милославского района отсутствуют.

Тем не менее в 20 км к востоку от Шулеповского месторождения на территории между г. Скопиным и г. Моршанском Тамбовской области, В.И. Фурсикова [1988] подробно описала и закартировала неогеновые отложения (рис. 6 б). Сбору и изучению этих отложений было посвящено специальное исследование, выполненное под руководством авторитетного специалиста по стратиграфии неогена – Ю.И. Иосифовой (ГИН АН СССР) [Иосифова, 1971; 1978; 1999]). Возраст был установлен на основании спорово-пыльцевых спектров. Генезис неогеновых отложений исследователя связывают с солоноватоводными лиманами нижнемиоценового времени и действием крупной речной системы Палеодона в позднемиоценовое-плейстоценовое время.

Ниже приводятся наиболее характерные особенности неогеновых отложений на сопредельных территориях (в 20 км восточнее Шулеповского месторождения), по данным В.И. Фурсиковой [1988] и более поздних геолого-съёмочных работ [Кузьмин и др.,2015].

Неогеновые отложения, согласно данным В.И. Фурсиковой, выполняют широкую меридионально ориентированную эрозионную ложбину на территории, которая сегодня соответствует площади между г. Скопиным и г. Моршанском (см. рис. 6).

Средний миоцен

Ламкинская свита (N₁²*lm*) впервые была выделена М.Н. Грищенко [1952]. Прослеживается вдоль всей Рязанской области и южнее – до г. Волгоград. Свита залегает с несогласием на мезозойских отложениях, сложена песками с прослоями алевролитов и комковатыми жирными иногда углистыми глинами. Повсеместно в отложениях отмечается значительное количество примеси глауконита, а также силлиманита и полевого шпата. Глинистый материал представлен смектитом и гидрослюдами, в верхней части свиты – каолинитом. Южнее г. Моршанска в отложениях ламкинской свиты часто наблюдаются обломки диатомитов, изучением которых занимался А.П. Жузе [Козыренко и др., 1977]. Мощность свиты до 40 м.

Верхний миоцен

Горелкинская свита $(N_1{}^3gr)$ заметно обособляется по своему минеральному составу и литологическим особенностям от остальных неогеновых пород Рязанской области. Свита трансгрессивно залегает на частично размытых отложениях ламкинской свиты, а также на более древних палеозойских и мезозойских. Свита сложена однородной толщей глауконитово-кварцевых мелко-среднезернистых песков с прослоями зеленых глауконитовых алевритов. Подошва свиты представлена разнозернистыми песками с галькой кремней и песчаников. Согласно данным Г.В. Холмового [1974], «горелкинское» время характеризуется развитием солоноватоводных лиманов с переменными глубинами и различным гидродинамическим режимом.

Нижний и средний плиоцен

Усманская свита (N₂¹⁻²*us*) занимает довольно обширные пространства в пределах Рязанской области. Свита сложена светлыми мелко-среднезернистыми песками, часто косослоистыми (рис. 7). В основании пески грубозернистые с галькой кварца и кремней, вверх по разрезу пески постепенно переходят в каолиновые глины (рис. 8). Отложения усманской свиты крайне бедны палеонтологическими остатками.

Верхний плиоцен

Кривоборская свита (N₂³kr) впервые выделена и детально изучена П.А. Никитиным [1957], а впоследствии и многими другими исследователями [Иосифова, 1971; Фурсикова, 1984]. Кривоборская свита прослеживается от г. Рязани до г. Ростова-на-Дону.





а –N-37 третьего поколения, масштаба 1:1000000 по [Кузьмин и др, 2015], усл. обозначения см. на рис. 3; б – геологическая карта распространения неогеновых отложений, составленная В.И. Фурсиковой [1988].

1 – карбоновые отложения; 2 – юрские отложения; 3 – меловые отложения; 4-6 миоценовые отложения: 4 – усманской свиты; 5 – горелкинской свиты; 6 – ламкинской свиты; 7–9 плейстоценовые отложения кривоборской свиты: 7 – горянской подсвиты; 8 – белогорской подсвиты; 9 – урывской подсвиты; 10 – города.

В составе кривоборской свиты надежно выделяются три подсвиты, урывская, белогородская и горянская, отличающиеся по характеру залегания, морфологии геологических тел и минеральному составу отложений [Холмовой, 1975].

Урывская подсвита ($N_2^{3}ur$) представлена среднезернистыми кварцевыми песками, в основании – с галькой кварца и кремней, вверх по разрезу переходящими в зеленоватые и черные глины, часто со следами почвообразования. Выполняет глубоко врезанные части погребенных палеодолин Дона, Сосны, Воронежа и других рек. Иногда уровень эрозионного среза, который заполняют отложения урывской подсвиты, достигает пород карбона и девона. Урывское время характеризовалось широким развитием озерных и старичных фаций [Холмовой, 1975].





Рис. 7. Обнажение волнисто-слоистых мелкозернистых песков усманской свиты $(N_2^{1-2}us)$ вблизи г. Скопина.

Рис. 8. Выход каолинитовых глин усманской свиты ($N_2^{1-2}us$) вблизи г. Скопина.

Белогородская подсвита ($N_2{}^3bg$) выполняет наиболее глубокие врезы кривоборской свиты и сложена почти исключительно кварцевыми разнозернистыми песками, часто с галькой кремней и окремневших известняков. Среди отложений кривоборской свиты белогородские пески наименее окатанные и хуже сортированные.

Горянская подсвита (N₂³*grn*) залегает на отложениях урывкинской и белогородской подсвит. Сложена разнозернистыми кварцевыми песками, переходящими в темно-серые и серые глины, которые часто содержат углефицированные остатки растений.

Общая мощность кривоборской свиты достигает 50 м [Фурсикова, 1988].
2.2.6 Четвертичная система

По данным Ю.И. Иосифовой, а также геолого-съемочных работ [Иосифова, 1999; Гос. геол. карта лист N-37 (38), 1999; Кузьмин и др., 2015], четвертичный покров на исследуемой территории представлен отложениями различных фаций: ледниковыми, делювиальными. Четвертичные водно-ледниковыми, озерными, аллювиальными, характерными для отложения выделяются по спорово-пыльцевым комплексам, современных сосново-березовых, елово-грабовых и сосново-пихтовых лесов. Залегают на размытой поверхности разновозрастных отложений осадочного чехла. Среди погребенных долин, большая часть которых унаследована современными реками, выделяются две крупные речные палеодолины: Палеодон на юго-западе и Палеоранова на востоке территории. В этих погребенных долинах залегают четвертичные отложения наибольшей мощности 30-40 м. На древних водоразделах мощность четвертичного покрова значительно меньше – она колеблется в пределах 5–10 м.

Аллювиальные и озерные отложения распространены повсеместно и сложены песками, глинами, глинистыми песками, суглинками и супесями.

Ледниковые отложения в пределах Милославского района представлены моренами сетуньского, донского, днепровского и московского оледенений, которые сложены суглинками и супесями темно-серого цвета с галькой осадочных пород, а также галькой гранитов, гнейсов и мраморов. Характерным для ледниковых отложений является наличие в верхних частях разрезов ленточных глин. Наиболее широко распространена морена днепровского оледенения, которая и является основным маркирующим горизонтом для расчленения комплекса четвертичных образований [Шик, 2004].

3. ГЕОЛОГИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ШУЛЕПОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

3.1 Описание геологических разрезов и керна скважин

Геологические разрезы описывались на территории Скопинского и Милославского административных районов Рязанской области (рис. 9). Отложения Шулеповского месторождения вскрыты в бортах карьера (глубиной 22 м), бортах разведочной канавы и керне скважин (рис. 10, 11). В них представлена верхняя часть разреза месторождения, включающая верхнюю каолинитовую линзу (без номера) и линзу-1. Линза-2 характеризуется более глубоким залеганием и вскрывается исключительно скважинами, пройденными в 1 км к северо-востоку от карьера (см. рис. 11).



Рис. 9. Расположение изученных геологических разрезов (топографическая основа – Google Maps). * - абсолютная высота над уровнем моря.

Разрез месторождения стекольных песков, расположенный у деревни Мураевня (Разрез 4) (см. рис. 9), вскрывает глинисто-песчаную толщу, гипсометрически расположенную на 30 м ниже поверхности Шулеповского карьера. Разрез у д. Мураевня изучался с целью определения пространственных изменений условий залегания каолинитовых линз.

Разрез 5 расположен у поселка Красный городок рядом с г. Скопиным (см. рис. 9) и вскрывает глинисто-песчаную толщу аналогичную отложениям Шулеповского месторождения. Согласно литературным данным [Фурсикова, 1984], эти отложения относятся к неогеновой усманской свите.



Рис. 10. Расположение изученных разрезов (звездочки) Шулеповского месторождения огнеупорных глин (топографическая основа – Google Maps).

I – контур Шулеповского карьера: 1 – граница первого уступа; 2 – граница второго уступа; II – контур разведочной канавы; III – контур отвалов вскрыши.



Рис. 11. Расположение разведочных скважин (топографическая основа – Google Maps).

3.1.1 Разрез западного борта Шулеповского карьера (Разрез 1)

Разрез 1, вскрывающийся в западном борту карьера (см. рис. 10), представляет практически полную последовательность верхних слоев Шулеповского месторождения, за исключением линзы-2 и нижележащих отложений. Видимая мощность отложений, вскрытых в разрезе, 14.5 м.



Описание разреза приводится снизу вверх, в скобках указан номер слоя в сводном разрезе Шулеповского месторождения, литологическая колонка обнажения представлена на рис. 12.

Слой 1 (III). Пески красные среднемелкозернистые слабосцементированные (рис. 13 а). Обломочный материал представлен зернами кварца ожелезненного (48%), кварца прозрачного (30%), агрегатами лимонита и гетита (2%), присутствуют графике распределения единичные слюды. Ha построенной размерности зерен, по данным гранулометрического анализа проб песка (см. табл. 1 обр. 1I-1, рис. 14, 15), выделяется пологий максимум от 0.25 до 0.1 мм, указывающий на среднюю сортировку частиц в песках.

В направлении кровли слоя 1 постепенно увеличивается количество глинистого материала и изменяется окраска с красной до коричневой. Видимая мощность слоя 5 м.

Переход в вышележащие отложения постепенный.

Слой 2 (IV). Коричневато-серые суглинки с переменным содержанием глинистого материала (от

Условные обозначения: 1 – разнозернистые пески; 2 – суглинки; 3 – невыдержанные по составу пески; 4 – каолинитовые глины; 5 – переходные глины; 6 – стяжения гидроксидов железа и алюминия; 7 – линзочки каолинитовых глин; 8 – песчанистые глины; 9 – глины; 10 – включения конкреций; 11 – точки отбора каменного материала; 12 – точки отбора аналитической навески; 13 – точки отбора на спорово-пыльцевой анализ.

Рис. 12. Литологическая колонка Разреза 1.

глинистых песков до суглинков). Обломочный материал представлен в основном зернами кварца мелкопесчаной размерности.

Присутствуют уплотненные стяжения (длиной до 0.5 м) гидроксидов железа и алюминия со слоистой текстурой, обусловленной чередованием красновато-коричневых глинистых слойков и темно-серых слойков, состоящих из гидроксидов Fe и Al, с крупными включениями кварца (рис. 13 б). Диаметр таких стяжек иногда достигает 0.5 м. Мощность слоя 2 м.

Верхняя граница слоя 2 резкая, горизонтальная. Выше границы наблюдается переходная зона, сложенная красновато-коричневой глиной (см. рис. 13 в). Мощность переходной зоны до 0.4 м.

Слой 3 (V). Каолинитовая линза (линза-1), сложенная однородной, жирной на ощупь серой глиной. В карьере линза-1 практически отработана, оставшийся материал представляет собой ее фланговую зону. Видимая мощность 1.8 м. В центральных частях линзы, ныне отработанной, ее мощность могла достигать 6 м [Иевлеев, 1972].

Петрографические наблюдения основываются на материале, отобранном из оставшихся после добычи участков линзы-1, которые позволили выявить волнистослоистую микротекстуру линзы-1, образованную чередованием плотных мономинеральных каолинитовых агрегатов и каолинитовых агрегатов, обогащенных обломочным материалом. Наблюдается изменение характера слоистой текстуры по вертикали от краевых зон линзы к ее центральной части. В образцах, отобранных в краевых зонах линзы-1, микрослоистость очень тонкая слабоволнистая (см. рис. 13 г), плотные агрегаты каолинита не превышают по мощности 0.1 мм, а количество терригенных обломков кварца не превышает 2 об.%. Обломки кварца распределены хаотично, без выраженной закономерности. В образцах из центральной части линзы слоистость более грубая, мощность слойков 0.5–2 мм (см. рис. 13 д). Содержание обломочного материала в породе достигает 2 об.% и представлена в основном кварцем, однако, в шлифе наблюдаются редкие прослои, лишённые глинистой фракции и сложенные обломочным материалом, мощностью до 0.1 мм. Иногда обнаруживаются зерна плагиоклазов, которые замещены агрегатами гидрослюд вдоль направления двойникования, а по краям замещены каолинитом. В шлифах повсеместно устанавливается примесь чешуек гидрослюды, ориентированных вдоль слоистости каолинитовых агрегатов, а также агрегаты гидрогетита, единичных зерен анатаза и рассеянного органического вещества.

Граница резкая горизонтальная. Каолинитовую линзу-1 от вышележащих отложений отделяет прослой переходной красновато-коричневой глины, мощностью 0.2 м.



Рис. 13. Разрез западного борта Шулеповского карьера (Разрез 1).

а: общий вид разреза; б: крупный план линзы-1, римские цифры – нумерация слоев в сводном разрезе; в – стяжение, состоящее из оксидов и гидроксидов Fe и Al, в коричневых суглинках слоя 2; г – подошва линзы-1 (светло-коричневая глина), ниже – переходная зона, состоящая из красно-коричневой глины; д – микротекстура каолинитовой линзы-1, очень тонкое (0.01–0.05 мм) переслаивание каолинитовых агрегатов с разным содержанием обломочного материала (петрографический шлиф, в скрещенных николях); е – микротекстура каолинитовой линзы-1, более грубое переслаивание (0.2–0.6 мм) «чистых» (I) и насыщенных обломочным материалом (II) каолинитовых агрегатов (петрографический шлиф, в скрещенных николях).

Слой 4 (VI). Пески, варьирующие от рыхлых, практически чистых, белых, до существенно уплотненных, глинистых, коричневато-желтых. При макроскопическом наблюдении слоистость не выявляется, переходы от песков к глинистым пескам постепенные как по вертикали, так и по латерали. Песчаный материал мелкосреднезернистый, представлен в основном хорошо окатанными зернами кварца (95%), с примесью плохо окатанных зерен кварца, сцементированных железистым цементом (4%) и чешуек слюдистых минералов (1%). В песках обнаружены железистые пизолиты, размером до 1–2 мм. Мощность слоя 2.2 м.

Переход к вышележащим отложениям постепенный.

Слой 5 (VII). Буровато-серые суглинки с переменным содержанием глинистого материала (от глинистых песков до суглинков). Обломочный материал мелкозернистый, представлен в основном кварцем. Присутствуют «стяжения» гидроксидов железа и алюминия со слоистой текстурой, такие же как в слое 2, но меньшего размера (длиной не более 0.2 м). На графике распределения размерности зерен, построенного для песчаной фракции суглинков (см. Таблица 1 обр. 1VII-1, рис. 14, 15) наблюдается резкий максимум от 0.25 до 0.1 мм, что указывает на хорошую сортировку обломочного материала. Мощность слоя 2 м.

Граница между слоем 5 и слоем 6 резкая волнистая.

Слой 6 (VIII). Каолинитовая линза (верхняя, без номера), сложенная жирным на ощупь глинистым материалом неоднородной окраски, которая изменяется от розоватосерой и желтовато-серой до белой и голубовато-серой. Морфология линзы сложная, в карьере часто наблюдаются раздувы и пережимы. Каолинитовая глина, слагающая линзу, характеризуется относительно высоким содержанием песчаной примеси. Размерность песчаных зерен варьирует от 0.1 до 0.5 мм. Песчаный материал представлен кварцем (прозрачным и ожелезненным), светлыми слюдами и черными рудными минералами. Мощность линзы 0.15 м.

Граница резкая волнистая, иногда подчеркнута присутствием гальки (до 5 см).

Слой 7 (IX). Серовато-бурые суглинки с тонкими прослоями ископаемых почв и углефицированными остатками растений в нижней части слоя. Песчаный материал, присутствующий в виде примеси в суглинках, мелко-среднезернистый, в основном представлен кварцем. Прослои почв характеризуются горизонтальной плитчатой текстурой. В верхней части слоя суглинки насыщены галькой, размером 1–2 см. Мощность слоя 0.2 м.

Фракция, мм	Разрез 1		Разрез 2		Разрез 5
	Слой 1	Слой 2	Слой 2		Слой 1
	Пески желтые	Суглинки Бурые	Пески белые кварцевые	Пески ожелезненные	Пески белые кварцевые
	1I-1, %	1VII-1, %	2VI-1, %	2VI-2, %	5-1, %
>3	0	0.02	0.26	0.74	0.12
3–2	0.40	0.02	0.40	1.55	0.22
2-1	0.10	0.95	1.32	2.02	0.34
1–0.5	5.21	0.95	6.51	5.46	2.20
0.5–0.25	29.73	38.97	38.46	35.80	29.55
0.25–0.1	34.92	56.97	46.82	47.34	59.23
0.1–0.05	25.51	2.07	4.60	6.56	7.32
< 0.05	4.20	0.06	1.62	0.53	1.02

Таблица 1. Результаты гранулометрического анализа проб песков Шулеповского месторождения



Рис. 14. График распределения размерности обломков в пробах песка по данным гранулометрического анализа.

Условные обозначения: 1 – обр. 1І-1; 2 – обр. 1VII-1; 3 – обр. 2VI-1; 4 – обр. 2VI-2.



Рис. 15. Кумулятивный график распределения размерности обломков в пробах песка по данным гранулометрического анализа.

Условные обозначения: 1 – обр. 1I-1; 2 – обр. 1VII-1; 3 – обр. 2VI-1; 4 – обр. 2VI-2.

3.1.2 Разрез северного борта Шулеповского карьера (Разрез 2)

Разрез 2 вскрывается в северном борту карьера и надстраивает разрез 1. Здесь можно наблюдать верхнюю часть разреза Шулеповского месторождения – верхнюю каолинитовую линзу и кровлю линзы-1. Видимая мощность отложений 8 м. Описание разреза приводится снизу вверх, в скобках указан номер слоя в сводном разрезе Шулеповского месторождения. Литологическая колонка обнажения представлена рис. 16.



Слой 1 (V). Каолинитовая линза-1, сложенная однородной, жирной на ощупь серой глиной. В точке во 21X-2 наблюдения 2 выполняет дно первого уступа (от поверхности, см. рис. 10) карьера. При высыхании глина приобретает характерную горизонтальную плитчатую текстуру, отличную от текстуры глин других 2VI-2 каолинитовых линз. Видимая мощность около 0.3 м.

Верхняя граница линзы-1 резкая горизонтальная и прослеживается в выемках самой верхней части карьера.

Рис. 16. Литологическая колонка верхней части разреза Шулеповского месторождения, вскрывающейся в северном борту карьера (Разрез 2). Условные обозначения см. на рис. 12.

Слой 2 (VI). Пески, варьирующие от рыхлых, практически чистых, белых до существенно уплотненных, глинистых, буровато-желтых. Наблюдается отчетливая горизонтальная слоистость, иногда осложненная резкими волнообразными перегибами. Слоистость обусловлена неравномерным распределением глинистого и песчаного материала (рис. 17 а), за счёт чередования отсортированных песчаных слойков и слойков ожелезненного глинистого песка. В наиболее высококварцевых разностях песков встречаются железистые пизолиты, размером до 1–2 мм. Изредка обнаруживаются небольшие линзочки черного органического вещества, размером до 1–2 см. В верхней части слоя 2 присутствуют обломки песчаников и известняков, размером до 15 см.

В петрографических шлифах глинистых песков наблюдается микрослоистая текстура со следами взмучивания в виде веерообразных нарушений на границе микрослойков (рис. 17 г и д). Микротекстура образована чередованием слойков с обломочной структурой, относительно мощных (1–2 мм) и более тонких глинистых слойков (0.5 мм).



Рис. 17. Разрез северного борта Шулеповского карьера (Разрез 2).

а – переслаивание светлых рыхлых песков и буровато-желтых уплотненных суглинков или глинистых песков (слой 2); б – верхняя каолинитовая линза (слой 3); в – верхняя каолинитовая линза в разрезе 1 (редуцированная), приведено для сравнения; г – микротекстура буровато-желтых суглинков (из слоя 2) со следами взмучивания (петрографический шлиф, николи параллельны). д – микротекстура буровато-желтых глинистых песков (слой 2) со следами взмучивания (петрографический шлиф, николи параллельны).

Песчаный материал буровато-желтых глинистых песков и суглинков мелкозернистый до среднезернистого, составляет 50-60 % объема породы; представлен в основном хорошо окатанными зернами кварца (80–95% обломочного материала), с

примесью плохо окатанных сцементированных железистым цементом обломков кварца (4–10%), агрегатов гидроксидов железа (5–10%), чешуек слюдистых минералов (1%) и единичных обломков калиевых полевых шпатов. На графиках распределения песчаных зерен по размерности, построенных по результатам гранулометрического анализа (обр. 2VI-1, 2VI-2, см. табл .1, рис. 14, 15) выделяется один максимум 0.5–0.25 мм, который составляет 38 вес.% и демонстрирует хорошую сортированность песчаного материала. Мощность слоя 2.2 м.

Верхняя граница резкая горизонтальная.

Слой 3 (VII). Буровато-серые суглинки с переменным содержанием глинистого материала (от глинистых песков до суглинков). Обломочный материал мелкозернистый, представлен в основном кварцем. Мощность слоя 4 м.

Верхняя граница отчётливая, волнистая.

Слой 4 (VIII) Каолинитовая линза (верхняя, без номера) по облику и строению такая же, как в слое 6 разреза 1 (см. рис. 17 б и в). Прослеживается исключительно в промоинах или выемках. Каолинитовая глина, слагающая линзу, характеризуется относительно высоким содержанием песчаной примеси (до 10 вес. %), размерность и минеральный состав обломочного материала такой же как, как в слое 6 разреза 1. Мощность линзы 0.4 м.

Верхняя граница резкая, горизонтальная.

Слой 5 (IX). Серовато-бурые суглинки, с тонкими прослоями ископаемых почв, такие же как в слое 7 разреза 1. В верхней части слоя суглинки, вскрывающиеся в северном борту карьера, также обогащены мелкой галькой (размером 1–2 см). Мощность слоя 0.6 м.

Над слоем 4 – почвенно-растительный слой.

3.1.3 Разрез верхних горизонтов Шулеповского месторождения (Разрез 3)

В 300 м к северу от карьера, в борту разведочной канавы (шириной 10 м, глубиной 5.5 м) вскрывается разрез верхней части Шулеповского месторождения. На дне канавы обнажается каолинитовая линза-1. В левом и правом бортах канавы вскрываются литологически различные отложения. Описание разреза приводится снизу вверх, в скобках указан номер слоя в сводном разрезе Шулеповского месторождения. Литологическая колонка обнажения представлена на рис. 18.



Слой 1 (VII). Каолинитовая линза (линза-1), сложенная однородной жирной серой глиной, по облику такой же, как в Разрезах 1 и 2. Видимая мощность 0.3 м.

Граница между линзой-1 и вышележащими отложениями не наблюдается, она скрыта техногенными осыпями.

Слой 2 (IX) различается по составу и строению в правом и левом бортах канавы.

Рис. 18. Литологическая колонка верхней части разреза Шулеповского месторождения (Разрез 3). Условные обозначения см. на рис. 12.

В правом борту отложения представлены серовато-коричневыми суглинками, с тонкими прослоями ископаемых почв в верхней части слоя (рис. 19). Песчаный материал, присутствующий в виде примеси в суглинках, мелко-среднезернистый, в основном представлен кварцем. В верхней части слоя суглинки насыщены галькой размером 1–2 см. Мощность слоя 5 м.

В левом борту канавы – песками горизонтально- и косослоистыми (рис. 20): от светлых (почти белых) до охристых. Слоистость обусловлена чередованием слоев чистых кварцевых песков (0.1–0.3 м) и ожелезненных песков (до 0.1 м). Пески состоят из слабо окатанных зерен кварца (99.5%), с незначительной примесью чешуек слюды (0.5%); в ожелезненных песках также присутствуют гетит и ожелезненные зерна кварца. Мощность слоя 3 м.

Верхняя граница слоя 2 слабо наклонная, падает в западном направлении (от правого к левому борту канавы).

По-видимому, канава пройдена вдоль фациальной границы, разделяющей разные типы отложений с присущими им формами палеорельефа. Отложения, вскрытые в левом

борту канавы, накапливались ближе к палеоруслу и соответствуют русловым накоплениям, а отложения правого борта – являются частью берега реки.

Слой 3 (IX). Суглинки серовато-бурые, с тонкими прослоями ископаемых почв в верхней части слоя. Песчаный материал, присутствующий в виде примеси в суглинках – мелко-среднезернистый, в основном представлен кварцем. В верхней части слоя суглинки насыщены галькой размером 1–2 см. Мощность слоя 2–3 м.

Выше отложения перекрываются почвенно-растительным слоем.



Рис. 19. Суглинки, обнажаемые в правом борту разведочной канавы (слой 2).

Рис. 20. Горизонтально- и косослоистые пески, обнажаемые в левом борту разведочной канавы (слой 2).

3.1.4 Разрезы Шулеповского месторождения, вскрытые скважинами

Описание керна (этой и других скважин) приводится сверху вниз, в скобках указан номер слоя в сводном разрезе Шулеповского месторождения (см. рис. 28), литологические колонки разрезов изученных скважин представлены на рис. 23.

Скважина Р-2

Скважина Р-2 была пробурена для разведки во фланговой зоне ранее отработанной каолинитовой линзы-1 и вскрыла слои IV–VI сводного разреза месторождения.

Инт. глубин 5-10 м (VI).

Переслаивание глин и глинистых песков слабосцементированных, варьирующих по окраске от светло-бурых до охристых (рис. 21 а). Слои имеют мощность 0.1–0.2 м. Переходы между глинами и песками очень постепенные, поэтому более точно определить мощности отдельных слоев сложно. Обломочный материал мелкозернистый, представлен кварцем.

В интервале 6–8 м в глинистых песках наблюдаются включения небольших (до 5–8 см) каолинитовых линзочек (рис. 21 б), помимо них также присутствуют линзовидные зоны ожелезнения мощностью до 0.1 м.

Граница с нижележащим слоем, который относится уже к слою IV сводного разреза, постепенная и проведена на основании заметного увеличения количества терригенного глинистого материала в отложениях.



Рис. 21. Образцы, отобранные из керна скважины Р-2.

а – глинистые пески слабосцементированные в керне скв. Р-2, гл. 6–7 м (инт. 5–10 м, слой IV); б – каолинитовая линзочка в глинистых песках в керне скв. Р-2, гл. 7.5 м (инт. 5–10 м, слой IV).

Инт. глубин 10-16 м (IV).

Пески глинистые светло-коричневые, при макроскопическом наблюдении однородные. Обломочный материал мелко-среднезернистый, представленный зернами кварца.

Скважина П-2

Скважина П-2 пробурена в западной части линзы-2. В керне скважины представлен разрез каолинитовой линзы-2 и подстилающих ее отложений (слои I–III сводного разреза).

Инт. глубин 14–16.75 м (III).

Глины песчаные светло-серые, неслоистые. Глины по составу, по-видимому, каолинитовые, но обогащенные обломочным материалом. Песчаный материал представлен зернами кварца и редкими слюдами. Присутствуют прослои, сложенные «чистым» глинистым материалом бурой окраски.

Нижняя граница не выражена, постепенно уменьшается количество обломочного материала.

Инт. глубин 16.75-20.2 м (II).

Каолинитовая линза (линза-2), сложенная жирными на ощупь серыми глинами. В линзе присутствуют гнездообразные скопления (диаметром до 0.05 м) темного органического материала (рис. 22 а). В нижней части интервала наблюдаются редкие, бессистемно расположенные песчаные прослои, мощностью до 0.05 м.

Нижняя граница интервала резкая, горизонтальная; в подошве линзы-2 наблюдается тонкая корочка (мощностью 0.05 м), состоящая из бурых и черных гидроксидов железа и алюминия (рис. 22 б).

Инт. глубин 20.2–22 м (I).

Переслаивание светло-серых слабосцементированных, лимонитизированных кварцевых песков и глин неоднородной окраски: от темно-серых до светло-коричневых, мощность слойков изменяется от 0.1 до 0.3 м.



рис. 22. Образцы, отобранные из керна скважины П-2.

а – каолинитовая глина с гнездообразным скоплением органического материала в керне скв. П-2 (инт. 16.75–20.2 м, слой II); б – Корочка гидроксидов железа и алюминия на границе линзы-2 и нижележащих отложений. Скв. П2. Глубина 20.2 м, граница между слоем II и слоем I.

Скважина П-6

Скважина П-6 пробурена в центральной части линзы-2. В керне скважины П6 представлен разрез, в котором вскрывается каолинитовая линза-2 вместе с перекрывающими и подстилающими ее отложениями (слои II–IV сводного разреза). Ниже приводится описание керна.

Инт. глубин 13.3–13.5 м (IV).

Светло-бежевые жирные глины, насыщенные обломочным материалом (до 1–2 вес. %), который в основном представлен кварцем. В нижней части интервала увеличивается содержание песчаного материала, вплоть до появления песчанистых глин.

Нижняя граница интервала резкая горизонтальная.

Инт. глубин 13.5–14.3 м (III).

Полосчатая песчаная глина неоднородной окраски. Слоистость (2–5 см) обусловлена чередованием глин от светло-серых до бежево-серых с разным количеством обломочного материала.

Нижняя граница интервала резкая горизонтальная.

Инт. глубин 14.3–18.3 м (II).

Каолинитовая линза-2, сложенная жирными серыми глинами. В верхней части интервала (14.3–14.6 м) в глинах наблюдаются небольшие гнездообразные скопления мелкозернистых бурых песков, диаметром до 5 см. Глины нижней части этого интервала

содержат мелкие (до 3 см) скопления черного органического материала, одновременно с этим в нижней части линзы заметно увеличивается содержание примеси гетита.

Нижняя граница интервала устанавливается по появлению с глубины 18.3 м песчаных прослоев в каолинитовых глинах.

Инт. глубин 18.3–20.9 м (II). Каолинитовая линза (линза-2), сложенная жирными на ощупь серыми глинами. Присутствуют прослои (до 5 см) разнозернистых буроватых кварцевых песков. В нижней части этого интервала глины темно-серые.

Скважина П-9

Скважина П-9 пробурена в центральной части каолинитовой линзы-2. В керне скважины представлен разрез линзы 2 вместе с ниже- и вышележащими отложениями (слои I–III сводного разреза).



Рис. 23. Литологические колонки разрезов, вскрывающихся в керне разведочных скважин. Условные обозначения см. на рис. 12.

Инт. глубин 13.8–16.5 м (III).

Глины светло-серые неоднородные, с неравномерным распределением песчаного материала, с редкими прослоями «чистых» светлых мелкозернистых песков.

Нижняя граница интервала неотчетливая, устанавливается по осветлению глин, в которых увеличивается содержание каолинита.

Инт. глубин 16.5–20.0 м (II).

Каолинитовая линза-2, сложенная жирными глинами, неоднородными по окраске: сверху и до глубины 18.7 м она постепенно изменяется от серой до темно-серой. На глубине 18.6 м присутствует тонкий (0.06 м) прослой бурых глин со значительной (до 5 вес. %) примесью песчаного материала. Ниже 18.7 м в глинах проявлена слоистость, обусловленная чередованием серых глин и бурых песчанистых глин, мощность слоев до 0.1 м. В нижней части интервала содержание песчаного материала заметно увеличивается.

Нижняя граница интервала резкая горизонтальная.

Инт. глубин 20.0–21 м (I). Слабосцементированные пески охристого цвета. Пески мелко-среднезернистые, преимущественно кварцевые. Присутствуют редкие слюды и зоны ожелезнения.

3.1.5 Разрез глинисто-песчаной толщи месторождения стекольных песков у д. Мураевня (Разрез 4)

Месторождение стекольных песков «Мураевня» расположено в 10 км к востоку от Шулеповского карьера у одноименного поселка. Глубина вскрыши карьера – 30 м. В ходе полевых работ 2020 г были изучены разрезы (мощностью около 15 м) в юго-восточном и юго-западном бортах карьера. Сводный разрез месторождения представлен на Рис. 24 24.



Нижняя часть толщи отложений, вскрывающихся в бортах карьера, представлена однородными, почти белыми кварцевыми песками, включающими линзовидные прослои серых глин, мощностью до 2 м.

Границе между слоем 1 и нижележащими отложениями скрыта под осыпями.

Слой 1. Пески желтовато-серые и желтоватооранжевые тонкослоистые, в основном рыхлые (местами слабосцементированные), мелкозернистые, кварцевые. Слоистая текстура обусловлена чередованием желтоватосерых и желтовато-оранжевых песчаных слойков мощностью до 1 см. В разрезе чередуются горизонтально слоистые и полого-косослоистые пачки мощностью от нескольких сантиметров до первых дециметров (рис. 25). Общая мощность слоя 2 м.

Рис. 24. Сводная литологическая колонка верхней части разреза месторождения Мураевня (Разрез 4). Условные обозначения см. на рис. 12.

Верхняя граница слоя скрыта под осыпями. Слой 2 прослеживается выше, приблизительно на 1 м.

Слой 2. Пески буровато-серые, разнозернистые, кварцевые, с прослоями (до 0.3–0.4 м) серых глин. Пески при макроскопических наблюдениях однородные, неслоистые, включают линзообразные тела (длиной до 10 м, мощностью до 1 м) серых жирных глин, и стяжения (диаметром до 30 см) гидроксидов железа и алюминия, со слоистой текстурой. Мощность слоя 8 м.

Верхняя граница резкая, горизонтальная.



Рис. 25. Кварцевые пески слоя 1 в карьере «Мураевня» (мощность фрагментов на фотографиях – 15 см): а – тонкогоризонтальнослоистые и косослоистые, в разной степени ожелезненные; б – косослоистые, слабосцементированные.

Слой 3. Пески рыжие, мелко-среднезернистые однородные (кварцевые), глинистые; окраска песков обусловлена значительным содержанием гидроксидов железа. Мощность слоя 1 м.

Верхняя граница резкая горизонтальная.

Слой 4. Пески серые, среднезернистые (кварцевые), неслоистые. Присутствуют зоны ожелезнения, мощностью до 5 см. Мощность слоя 1 м.

Верхняя граница скрыта под осыпью.

Слой 5. Глины песчаные бурые, однородные. Обломочный материал представлен в основном мелко-среднезернистым кварцевым песком. Мощность слоя 2 м. Выше залегает почвенно-растительный слой.

3.1.6 Разрез неогеновых отложений усманской свиты у пос. Красный Городок (Разрез 5)

Разрез 5 изучен у г. Скопина и расположен примерно в 15 км севернее Шулеповского месторождения, у поселка Красный Городок (см. рис. 9). Здесь в широкой промоине вскрывается разрез усманской свиты неогена, который расположен приблизительно в 1 км к западу от 489 скважины, пробуренной в рамках геолого-съемочных работ в 1973–1983 гг., где В.И. Фурсиковой установлены неогеновые отложения усманской и кривоборской свит [Фурсикова, 1986]. Видимая мощность разреза – 21.5 м. Литологическая колонка разреза представлена на рис. 26.



Слой 1. Тонко переслаивающиеся желтые и светлосерые кварцевые пески. Пески мелкозернистые. Переслаиваются белые кварцевые и бурые ожелезненные пески. Каждый слой имеет мощность от 2 до 20 мм. Слоистость горизонтальная, иногда слабоволнистая (см. рис. 7). Изредка в песках присутствуют небольшие в диаметре стяжения гидрокисидов железа и алюминия (до 4 см). На графике распределения песчаных зерен по размерности, построенной поданным гранулометрического анализа (обр. 5-1, табл. 1, рис. 14, 15) на диаграмме распределения размерности частичек выделяется единственный отчетливо выраженный максимум (фракция разм. 0.25-0.1 составляет 59%), позволяющий отнести пески к хорошо отсортированным. Мощность слоя 1.4 М.

Верхняя граница четкая горизонтальная, отчетливо выраженная.

Слой 2. Каолинитовые глины серые, жирные, однородные. Мощность слоя 1.2 м.

Верхняя граница слоя слабоволнистая, отчетливо выраженная.

Рис. 26. Литологическая колонка неогеновых отложений усманской свиты (Разрез 5). Условные обозначения см. на рис. 12.

Слой 3. Пески глинистые серовато-коричневые, неслоистые. Обломочный материал мелко-среднезернистый, представлен кварцем и редкими слюдами. Мощность слоя 1 м.

Верхняя граница постепенная, устанавливается по уменьшению количества глинистого материала в верхней части слоя. Переходная зона имеет мощность 0.2 м.

Слой 4. Пески глинистые коричневато-серого цвета. Обломочный материал представлен кварцем и редкими слюдами; цементируются глинистым материалом. Присутствуют прослои (до 0.1 м) «чистых» кварцевых мелкозернистых песков, а также железистые конкреции диаметром до 0.15 м, внутри которых наблюдаются остатки раковин аммонитов родов *Kosmoceras* и *Catasigaloceras* келловейского яруса средней юры. Мощность слоя 3.5 м.

Верхняя граница четкая, горизонтальная.

Слой 5. Горизонтально слоистые глинистые пески. Сложены однородными серовато-бурыми глинистыми песками, иногда наблюдаются редкие гнездообразные скопления органического вещества. На высоте 4 м от подошвы слоя наблюдается глинистый слой, мощностью 0.2 м, сложенный однородной коричневой глиной с незначительным количеством обломочного материала (до 1 вес. %). Мощность слоя 13.4 м.

Верхняя граница, горизонтальная, отчетливо выраженная.

Выше залегает почвенно-растительный слой.



Рис. 27. Обнажение усманской свиты у поселка Красный городок (Разрез 5).

а – общий вид разреза; б – выходы тонкопереслаивающихся желтых и светло-серых кварцевых песков (слой 1); в – каолинитовые глины (слой 2), выход каолинитовых глин отмечен красным пунктиром; г –серовато-коричневые глинистые пески (слой 3).

3.1.7 Корреляция и сопоставление разрезов

Корреляция изученных разрезов и строение каолиноносной толщи Шулеповского месторождения

Особенности залегания линз каолинитовых глин и их взаимоотношения с вмещающими породами были детально исследованы на площади около 1.5 км². Вмещающие линзы отложения в пределах Шулеповского месторождения и на прилегающей территории в основном глинисто-песчаные и варьируют от чистых песков до песчаных глин (суглинков). Вследствие переслаивания различных разновидностей этих пород в разрезах и значительной фациальной изменчивости выделенных слоев в латеральных направлениях, проявляющейся на близких расстояниях (5–6 м, иногда до 10), и с учетом отсутствия палеонтологических остатков, прямая корреляция разрезов био- и литостратиграфическими методами существенно затруднена. В частности, на рис. 19 и 20 показаны существенные различия в строении разрезов глинисто-песчаной толщи, вскрывающихся в левом и правом бортах карьера, в разных бортах разведочной канавы.

Проведенный палинологический анализ отобранных проб (СП-2, СП-3, СП-4, СП-5, см. рис. 12, 16, 18, 23), не показал присутствия в них остатков палиноморф, за исключением единственного (СП-2), отобранного из слоя палеопочвы (слой IX), в котором Г.Н. Александровой (ГИН РАН, устное сообщение) была обнаружена единичная пыльца: травянистых растений – Asteraceae (астровые), Valerianaceae (валериановые), Onagraceae (кипрейные), Chenopodiaceae (маревые); деревьев и кустарников – *Pinus* (сосна), *Picea* (ель), Ericaceae (вересковые), а также споры мхов – *Anthoceros agrestis*, то есть комплекс, характерный для плейстоцен-голоценового времени.

В этой ситуации для осуществления корреляции разрезов, в качестве реперных горизонтов были использованы уровни с каолинитовыми линзами, которые присутствуют во всех изученных разрезах и в керне скважин, и могут быть прослежены в латеральных направлениях благодаря известной стратиграфической последовательности их залегания [Иевлеев, 1972; Шеховцова, 2019] и характерным морфологическим характеристикам, существенно уточненным нами в ходе проведения полевых работ.

Как уже отмечалось, в строении Шулеповского месторождения участвуют три каолинитовые линзы: верхняя линза (расположенная на глубине 0.3 м), линза-1 (расположенная в интервале глубин 7–10 м) и линза-2 (на глубине 14–18 м). Все три линзы заключены в глинисто-песчаной толще мощностью 22 м. По данным разведочного бурения [Иевлеев, 1972], еще ниже залегает четвертая (самая нижняя) каолинитовая линза, которая

была вскрыта одной скважиной на глубине 28 м. Таким образом, нижняя граница каолиноносной толщи до сих пор остается неопределенной.

Исследованные каолинитовые линзы при макроскопических наблюдениях однородны, залегают в изученных разрезах субгоризонтально. Для морфологии всех трех изученных линз характерны раздувы и пережимы. Подошва каолинитовых линз часто трассируется корочкой или стяжениями оксидов и гидроксидов железа и алюминия.

Вмещающая глинисто-песчаная толща, как было отмечено выше, неоднородна, однако в ее строении можно выделить несколько закономерностей. Содержание глинистого материала заметно уменьшается при движении вверх от кровли нижней каолинитовой линзы – до подошвы линзы-2, залегающей выше по разрезу. Содержание глинистого материала в отложениях увеличивается в северо-восточном направлении: от территории карьера к территории разведочного бурения. Следует также отметить, что в наиболее высокоглинистых разностях вмещающих пород, как правило, встречаются тонкие прослои (0.02 до 0.15 м) чистых мелкозернистых кварцевых песков.

Нами установлено, что в разрезах Шулеповского месторождения присутствует два типа песков: 1) пески чистые кварцевые, хорошо отсортированные; 2) пески ожелезненные, буро-серые с примесью слюд и рудных минералов, средней сортировки. В чистых кварцевых песках, при изучении под бинокуляром (6 проб) фракции разм. 0.1–0.05 мм, часто обнаруживается турмалин. В ожелезненных песках (фракция разм. 0.1–0.05 мм, 5 проб) чаще присутствует анатаз и гематит.

Ниже приводится сводный разрез Шулеповского месторождения (рис. 28), составленный в результате детального изучения отдельных разрезов и их корреляции, проведенной с использованием литостратиграфических и минералогических признаков (описание снизу вверх).

Описание сводного разреза Шулеповского месторождения

Слой I. Пески от рыхлых, ожелезненных, светло-бурых до уплотненных значительно более глинистых темно-бурой окраски. Текстура слоистая, образована переслаиванием светло-бурых и темно-бурых песков, мощность слойков 0.1–0.3 м. Видимая мощность слоя 1 м.

Граница горизонтальная резкая, отчетливая иногда маркируется корочками гидроксидов железа и алюминия.

Слой II. Каолинитовая линза (линза-2), сложена жирным на ощупь глинистым материалом, однородной светло-серой окраски. Присутствуют гнездовидные включения

(диаметром до 1 см) темного органического материала. Протяженность линзы по латерали была определена при изучении керна скважин и составляет около 300–450 м. Мощность линзы 4.5 м.

Постепенно, вверх по разрезу, уменьшается количество глинистого материала с возрастанием обломочного. Каолинитовые глины переходят в пески.

Слой III. Пески красные средне- мелкозернистые, слабосцементированные. Обломочный материал представлен зернами кварца ожелезненного (48%), кварца прозрачного (30%), лимонита и гетита (2%), присутствуют редкие слюды. Мощность слоя 4–5 м.

Слой IV. Пески, варьирующие от рыхлых белых до ожелезненных светло-бурых с примесью глинистого материала. Наблюдается отчетливая горизонтальная слоистость, обусловленная неравномерным распределением глинистого и песчаного материала. В разрезе чередуются отсортированные песчаные слойки и слойки ожелезненного глинистого песка, иногда отмечаются веерообразные врезы вышележащих слоев в нижележащие По характеру слоистости слой IV подразделяется на две пачки: в верхней – частое переслаивание, в нижней – грубое; разделяются пачки прослоем с железистыми пизолитами, который хорошо прослеживается в пределах карьера. Верхняя пачка песков характеризуется заметным количеством примеси светлых слюд в некоторых песчаных прослоях. Также отмечаются тонкие прослои песков с обломками (до 10 см) светло-серых, мелкозернистых песчаников и известняков. Эта пачка обогащена скоплениями темного торфоподобного органического материала. Мощность слоя 3 м.

Граница отчетливая, горизонтальная.

Слой V. Каолинитовая линза (линза-1), сложена жирной глиной, светло-серой, однородной (аналогичной слоя II). Максимальная мощность линзы-1 в ее центральной части – 6 м, на флангах уменьшается до 0.2–0.4 м. Протяженность линзы по латерали определена при наблюдениях в карьере и составляет около 400–500 м. В керне изученных скважин линза-1 отсутствует и замещается ожелезненными глинистыми песками, включающими многочисленные, часто расположенные мелкие каолинитовые линзы (диаметром до 10–15 см).

Верхняя граница отчетливая, горизонтальная (иногда слабоволнистая).

Слой VI. Пески, варьирующие от рыхлых, практически чистых, белых, до существенно уплотненных, глинистых, коричневато-желтых. При макроскопическом описании слоистость не выявлена. Породные разности постепенно переходят друг в друга как по вертикали, так и по латерали. Песчаный материал мелко-среднезернистый, представлен в основном хорошо окатанными зернами кварца (95%), с незначительной примесью плохо окатанных сцементированных железистым цементом обломков кварца (4%), чешуек слюдистых минералов (1%). Глинистый материал в песчаных породах этого слоя распределен незакономерно. Мощность слоя 2–3 м.

Граница отчётливая горизонтальная

Слой VII. Буровато-серые суглинки с переменным содержанием глинистого материала (от глинистых песков до суглинков). Обломочный материал мелкозернистый, представлен в основном кварцем. Мощность слоя 4–5 м.

Граница отчетливая, горизонтальная, иногда волнистая.

Слой VIII. Каолинитовая линза (верхняя), сложенная «жирным» глинистым материалом; характеризуется неоднородной окраской, которая изменяется от розоватосерой и желтовато-серой до белой и голубовато-серой. Морфология линзы сложная, наблюдаются частые раздувы и пережимы. Каолинитовая глина, слагающая эту линзу, отличается повышенным (до первых процентов) содержанием песчаной примеси. Песчаный материал представлен зернами кварца (прозрачными и ожелезненными). Мощность слоя до 0.4 м.

Слой IX. Буровато-серые суглинки с переменным содержанием глинистого материала (от суглинков до глинистых песков). Обломочный материал мелкозернистый, представлен преимущественно кварцем. Мощность слоя 0.2 м.

Проблема определения возраста каолиноносных глинисто-песчаных отложений Шулеповского месторождения

Как уже упоминалось выше, в отложениях Шулеповского месторождения отсутствуют палеонтологические остатки, что существенно усложняет определение возраста его формирования.

В работах предшествующих исследователей возраст линз Шулеповского месторождения и вмещающей их песчано-глинистой толщи был определен как альбский [Урусбиева, Бреслав, 1963] на основании сходства с отложениями, вскрывающимися в опорной скважине в окрестностях г. Скопина. В более поздних производственных отчетах каолиноносную толщу Шулеповского месторождения относили к волгушинской свите апта (K₁vlg) [Шеховцова, 2018]. Этот возраст тоже определялся методом литологического сопоставления.

Для отложений готерив-альбского возраста на территории Московской, Ярославской, Рязанской и Тульской областей известны многочисленные находки фаунистических остатков и спорово-пыльцевых комплексов [Геология СССР, 1971]. Помимо этого, для готерив-альбских отложений, в том числе и для отложений волгушинской свиты не известны каолинитовые глины, отмечаются находки фосфоризированных карбонатных конкреций, а для минералов тяжелой фракции песков характерны гранат и эпидот [Олферьев, 2013], которые не были обнаружены в пробах песчаного материала Шулеповского месторождения.

Все вышеперечисленное дает основания усомниться в существующей оценке возраста каолиноносной толщи Шулеповского месторождения [Коршунов, Вильданов, 2021].

В связи с неопределенностью возраста в имеющихся литературных источниках, и учитывая отсутствие палеонтологических остатков, что, в свою очередь, можно рассматривать в качестве одного из характерных признаков *каолиноносной глинистопесчаной* толщи, хорошо выдержанной в пределах Милославского района, в задачи исследования входило провести оценку вероятного возраста отложений Шулеповского месторождения методом литологического сопоставления с разновозрастными толщами, распространенными на юге Рязанской области, характерные литостратиграфические, палеонтологические, литолого-фациальные и минералогические особенности которых известны по литературным данным или по результатам их исследования в разрезах, изученных диссертантом.

Для проведения такого сопоставления были проанализированы региональные геологические, палеонтологические и литолого-минералогические данные, опубликованные, прежде всего, в 4-м томе Геологии СССР под ред. А.В. Сидоренко [Геология СССР, 1971] и Атласе литолого-палеогеографических карт Русской платформы и ее геосинклинального обрамления под ред. А.П. Виноградова [Атлас..., 1961], а также привлечены публикации исследователей, которые занимались изучением территории Рязанской и сопредельных областей (В.П. Маслеников, М.Х. Махлина, Ю.И. Иосифова, В.И. Фурсикова, Г.Д. Родионова, О.Г. Олферьев, А.Н. Кузьмин и др.). Вместе с перечисленными работами использовались собственные наблюдения автора.

Наиболее древние породы обнажаются в бортах р. Дон в южной части Милославского района Рязанской области. На дневную поверхность здесь выходят верхнедевонские доломиты и известняки с прослоями песчаников и глин, в которых

часто отмечаются находки замковых брахиопод [Родионова и др., 1995], указывающие на морское происхождение этих отложений. Общая мощность девонских отложений в пределах Милославского района не превышает 50–70 м.

Выше с несогласием залегают <u>нижнекарбоновые турнейские морские отложения</u>, представленные последовательными или с незначительным размывом сменяющими друг друга – купавнинской свитой (C₁*kp*), малеевским (C₁*ml*) и упинским (C₁*up*) горизонтами, выходы которых известны в обнажениях по берегам рек Рановы и Дона. Эти подразделения сложены известняками, глинистыми известняками или переслаивающимися голубоватосерыми глинами, алевролитами и известняками [Махлина и др., 1993]. Глинистые породы этого возраста по облику и минеральному составу, заметно отличаются от установленных нами на Шулеповском месторождении. Общая мощность турнейских отложений в пределах Милославского района до 50 м.

Нижнекарбоновые отложения визейского яруса залегают на нижележащих турнейских и иногда верхнедевонских отложениях с размывом [Махлина и др., 1993; Кузьмин и др., 2015], они вскрыты многочисленными карьерами и скважинами на территории южной части Рязанской области и в северной части Липецкой области. Среди них В.П. Маслениковым, по литолого-фациальным и минералогическим особенностям, выделяются бобриковский угленосный горизонт (C1bb) и липкинская каолиноносная толща (C1lp), общей мощностью до 80 м.

У г. Скопина (в 25 км к северу) в керне скважин бобриковская свита имеет мощность от 50 до 70 м [Викентьев, Кайлачаков, 2020] и сложен переслаивающимися глинами, песками и алевролитами, присутствуют мощные пласты углей (до 9 пластов), известны каолинитовые линзы. В строении бобриковской свиты М.Х. Махлиной [1993] выделялись речные, озерные и болотные фации. Повсеместно отмечается наличие марказита, и остатков корней и листьев растений. Свита охарактеризована спорами: Cincturasporites multiplicabilis, Cincturasporites appendices и Lycospora pusilla.

Липкинская толща развита по периферии Подмосковного угольного бассейна, точное стратиграфическое положение этой толщи не известно, в связи с отсутствием прямых наблюдений границы между бобриковскими и липкинскими отложениями, а также из-за отсутствия в ней каких-либо палеонтологических остатков. По мнению В.П. Масленнникова [1981], она может являться продуктом гипергенных изменений бобриковского горизонта, так как обогащена каолинитом. Опорный разрез липкинской толщи был описан рядом с г. Тула, в д. Липки, где в обнажении наблюдается 4 галлуазиталлофановых линзы, залегающие друг над другом. Общая мощность толщи около 14 м.

Более молодые карбоновые породы, характерные для южной части Московской синеклизы в целом, на территории Милославского района по данным геолого-съемочных работ I и III поколений не известны [Урусбиева, Бреслав, 1963; Кузьмин и др., 2015].

Юрские отложения в пределах южной части Рязанской области ограничено распространены. Они залегают в виде маломощных останцев и относятся к морским образованиям батского и келловейского яруса (см. гл. 2.2. рис. 3) [Кузьмин и др., 2015].

Нижнемеловые морские и континентальные отложения на территории Милославского района изучались А.Н. Кузьминым и А.Г. Олферьевым. Среди меловых пород ими выделяются отложения валанжинского, баремского и аптского времени. Валанжинские отложения представлены кварцевыми песками различной зернистости, которые залегают на нижележащих со значительным угловым несогласием. Баремские отложения сложены глинистыми песками и глинами. А.Г. Олферьев выделил среди аптских отложений сасовскую (K1ss), ворохбинскую (K1vrh) и волгушинскую (K1vlg) свиты [Олферьев, 1986].

Сасовская свита повсеместно перекрывает нижележащие отложения барремского времени, сложена мелко-среднезернистыми светло-серыми полевошпат-кварцевыми песками. Мощность сасовской свиты не превышает 20 м.

По данным А.Г. Олферьева [2013] глубоководные обстановки сасовской свиты на востоке (южная часть Владимировской и восточная часть Рязанской областей) постепенно сменяются мелководными ворохбинской на западе.

Ворохбинская свита представлена темно-серыми почти черными слюдистыми глинами в основании, и сменяющими их вертикально коричневыми алевритовыми глинистыми песками. Для песков ворохбинской свиты в пределах Московской области характерны находки аммонитов. Мощность свиты 5–10 м. [Кузьмин и др., 2015]

Волгушинская свита перекрывает сасовскую и ворохбинскую свиты с четким литологическим контактом, который сложен слоем крупнозернистого гравелитистого несортированного песка с плохо окатанными зернами кварца. Свита представлена светлосерыми глинистыми алевролитами и тонкозернистыми белыми кварцевыми песками с большим содержанием апатита и сфена. По данным разных исследователей на севере (ближе к г. Рязань) в волгушинской свите обнаружены фораминиферы [Олферьев, 2013], а в пределах Милославского района глинистый материал насыщен спорами и пыльцой [Олферьев, 1985; Кузьмин и др., 2015]. Мощность свиты 6–10 м.

Как видно из приведенного описания, отложения волгушинской свиты контрастно отличаются от каолиноносной толщи Шулеповского месторождения: во-первых, в пределах Шулеповского месторождения не обнаружено палеонтологических остатков, которые часто встречаются в песках и глинах аптской волгушинской свиты; во-вторых, для волгушинской свиты не характерен каолинит; в-третьих, значительно отличаются акцессорные минералы песков; в-четвертых, отличаются мощности каолиноносной толщи Шулеповского месторождения (более 20 м) и волгушинской свиты (до 10 м).

Позднемеловые и палеогеновые породы в пределах Милославского района не известны. На меловых породах несогласно залегают неогеновые отложения.

Неогеновые породы, и особенно нижне-средне плиоценовые, отличаются сложным характером распространения в пределах Окско-Донской низменности, по сравнению с более древними стратиграфическими горизонтами, поскольку выполняют палеодолины, (протяженностью сотни километров при относительной ширине от 2 до 10 км) хорошо развитой палеоречной сети, которые часто бывают врезаны в отложения мелового, карбонового, а иногда и девонского возраста. Геологическому картированию, лито- и биостратиграфическому изучению, и интерпретации палеогеографических условий накопления неогеновых отложений на этой территории, в пределы которой входит и Шулеповское месторождение, посвящены работы *Ю.И. Иосифовой* (которая проводила исследования неогеновых отложений Окско-Донской равнины, а также учувствовала в государственных геолого-съемочных работах в период 1962–1990-х гг.) и *В.И. Фурсиковой* (принимала участие в государственных геолого-съемочных работах центральной части РСФСР в период 1973–1983 г) и т.д. [Иосифова, 1971а; Геология СССР, 1971; Фурсикова, 1986; Корчуганова и др., 2012].

Согласно данным этих исследователей, на территории Рязанской и Липецкой областей в средне миоценовое время существовали обширные извилистые лиманы, в которых накапливались кварц-глауконитовые пески, алевриты и глины. Отложения лиманов по мощности достигают 15 м. В них повсеместно отмечаются находки диатомей [Иосифова, 1971; Холмовой, 1974], что является характерным, руководящим признаком отложений этого возраста. В свою очередь, кварц-глауконитовые пески частично перекрываются ламкинской свитой (N₁²lm), которые формируют вложенные долины, глубина вреза которых достигает иногда 75 м. Ламкинская свита сложена разнозернистыми кварцевыми и полевошпат-кварцевыми песками, бурыми и темно-коричневыми глинами, а также каолинитовыми глинами [Иосифова, 1971]. Мощность отложений 30 м.

В отличие от ламкинской свиты для верхнемиоценовых-нижнеплиоценовых отложений кривоборской (N₂₋₃kr) свиты и средне плиоценовых отложений усманской (N₂¹⁻ ²us) характерны пойменные, озерные и старичные фации. Они сложены разнообразными породами, среди которых можно выделить: светло-серые разнозернистые пески с галькой кварца и известняков, темно-серые пиритизированные глины, светло-серые алевролиты с прослоями коричневатых глин. Глины подразделяются на гидрослюдистомонтмориллонитовые, смектитовые и преимущественно каолинитовые. Среди минералов тяжелой фракции песков обнаруживаются циркон, анатаз и турмалин. Описаны слюдистые пески, в которых часто присутствует галька железистых песчаников и встречаются линзы жирных глин, со значительной долей каолинита в их составе. Суммарная мощность усманской и кривоборской свит – 45 м [Иосифова, 1971а; Фурсикова, 1984].

По данным Ю.И. Иосифовой [1971а] для неогеновых отложений в целом характерны обильные палеонтологические остатки, представленные спорово-пыльцевыми, а также известны остатки зубов мелких млекопитающих. Однако, для усманской свиты особо отмечается, что палеонтолгические остатки встречаются крайне редко.

Таким образом, анализ литературных данных о геологическом строении региона показывает, что обогащенные каолинитом отложения встречаются только на двух стратиграфических уровнях: в бобриковской свите нижнего карбона и в усманской свите плиоцена [Коршунов, Богуславский, 2022].

В изученных автором разрезах Шулеповского месторождения полностью отсутствует углистое вещество, а также отсутствуют широко распространенные в отложениях карбонового возраста остатки корней и листьев растений, а также типичные спорово-пыльцевые комплексы.

По данным И.В. Викентьева [2020], в керне скважин, пробуренных у г. Скопин кровля бобриковского горизонта располагается на уровне абсолютной высоты 120–150 м, местами наблюдаются врезы более поздних неоген-четвертичных отложений.

По данным Ю.И. Иосифовой [1971а], подошва нижненеогеновых отложений в Рязанской области расположена не ниже высоты 120 м относительно уровня моря, а часто и выше (до 140 м для наиболее поздних отложений). Кроме того, вблизи Шулеповского месторождения, рядом с г. Скопин, известны выходы отложений кривоборской и усманской свит на уровне 180–185 м [Фурсикова, 1986]. На геологической карте (Лист N-37) отдельные мелкие поля развития усманской свиты показаны примерно в 2-5 км западнее Шулеповского карьера (у дд. Данилово – Николаево), в 8-10 км к северо-востоку (у д. Измайлово) и в 5-10 км к востоку-юго-востоку (верховье р. Мураевня).

Отложения, которые были изучены в разрезе усманской свиты (Разрез 5) у пос. Красный городок, наиболее близки по литологическим и минералогическим характеристикам к каолиноносной толще Шулеповского месторождения (рис. 29). В песках при изучении их под бинокуляром часто обнаруживается турмалин; в результате гранулометрического анализа установлены близкие кривые распределения размерности обломочных частиц. В песках Шулеповского месторождения (слой VI сводного разреза) и в песках усманской свиты у пос. Красный городок (Разрез 5) присутствуют крупные обломки известняков. В разрезе 5 описаны выходы каолинитовых глин, в которых так же, как и в линзах Шулеповского месторождения практически отсутствует органическое вещество, а сами каолинитовые глины подстилаются глинистыми песками с включениями корок оксидов и гидроксидов железа и алюминия.

Таким образом, в качестве общих черт усманской свиты и каолиноносной толщи Шулеповского месторождения установлены:

1. Схожие текстурно-структурные особенности отложений. В изученных разрезах породы близки по минеральному составу (в том числе тяжелой фракции) коричневатые и светло-коричневые глинистые пески, часто горизонтально- и косослоистые, близкие по размерности обломочного материала и степени его сортировки.

2. В глинистых песках изученных разрезах Шулеповского месторождения и разреза у пос. Красный Городок присутствуют включения крупных (до 10 см) обломков известняков.

3. Присутствуют прослои (линзы) светло-серых каолинитовых глин, практически полностью лишенных примеси органического вещества.

4. Установлено наличие сходно построенных железисто-алюминиевых корочек в основании каолинитовых прослоев (линз) – состоящих из чередования светло-коричневых и бурых агрегатов оксидов и гидроксидов железа и алюминия, с включениями прозрачного кварца.

5. Отсутствие в обоих разрезах палеонтологических остатков.

6. Близкий гипсометрический уровень выходов каолинитовых глин на Шулеповском месторождении и в разрезе у пос. Красный Городок.



* абсолютная высота над уровнем моря

Рис. 28. Сводный разрез Шулеповского месторождения. Условные обозначения см. на рис. 12.





а – сводный разрез Шулеповского месторождения; б – разрез, вскрываемый в карьере Мураевня (Разрез 4); в – разрез, вскрываемый в промоине у пос. Красный городок (Разрез 5); г – схема расположения разрезов. Условные обозначения см. на рис. 12.

3.1.8 Выводы

В результате проведенных полевых геологических наблюдений и литологопетрографических исследований детально охарактеризована каолиноносная глинистопесчаная толща Шулеповского месторождения. Составлен сводный разрез месторождения, выяснены условия залегания и морфологические особенности каолинитовых линз.

Анализ строения и литологических особенностей каолиноносной глинисто-песчаной толщи Шулеповского месторождения и их сравнение с разновозрастными отложениями, распространенными в южной части Рязанской области, позволили выявить наиболее близкое сходство с усманской свитой плиоцена по целому ряду признаков: гранулометрической характеристике и структурно-текстурным особенностям отложений; присутствию каолинитовых прослоев (линз), с характерными корочками оксидов и гидроксидов железа и алюминия в основании; отсутствию палеонтологических остатков в глинисто-песчаных отложениях и близкому гипсометрическому уровню залегания каолинитовых глин.

Отнесение каолиноносной толщи в целом к нижне-среднеплиоценовой усманской свите не противоречат данным геологического картирования (Лист N-37-XXII), на которой, помимо аптских отложений, показаны многочисленные мелкие участки распространения усманской свиты, в том числе в непосредственной близости (в радиусе 3–10 км) к Шулеповскому месторождению.
3.2 Минералогия каолинитовых линз и вмещающих глинисто-песчаных отложений Шулеповского месторождения

Построение полноценной модели формирования каолинитовых линз, расположенных на значительном удалении от очевидных источников каолинита невозможно без анализа минерального и химического состава вещества, слагающего линзы. Для Шулеповского месторождения каолинитовых глин до настоящего времени такие данные отсутствовали.

При помощи комплекса современных прецизионных методов были исследованы минералогические и некоторые геохимические особенности каолинитовых линз и вмещающих отложений; основное внимание было уделено каолинитовым фазам: выявлены основные морфологические типы каолинита, его кристалло-структурные характеристики и вариации химического состава; диагностированы ассоциирующие с ним минералы.

Выявленные изменения минерального и химического состава каолинитовых линз и отдельных минералов в изученных разрезах позволили уточнить условия накопления и преобразования каолинитового материала.

3.2.1 Результаты рентгено-дифракционного анализа

Для выяснения точного минерального состава каолинитовых линз и вмещающих отложений проводился рентгено-дифракционный анализ, который позволил не только определить основные минералы, но и выявить кристалло-структурные особенности каолинита Шулеповского месторождения. Понимание минерального состава отложений каолиноносной толщи Шулеповского месторождения позволяет точнее определить процессы, приводящие к накоплению мономинеральных линз, а также позволяет точнее установить вероятные источники сноса первичного материала. До настоящего времени минеральный состав каолинитовых линз не был известен т.к. при проведении поисковоразведочных работ точный минеральный состав каолинитовых линз и вмещающих пород не устанавливался [Афонина, Леонов, 2014; Шеховцова, 2019], каолинит был установлен в результате макроскопического и химического исследований образцов глин. Определение индекса Хинкли и содержания высокоупорядоченных фаз каолинита проводилось для сравнения каолинита разных линз друг с другом, а также для установления эволюции физико-химических процессов, протекавших во время их формирования.

Дифрактограммы были получены для образцов, отобранных из верхней каолинитовой линзы, линзы-1 и линзы-2. Помимо этого, был изучен минеральный состав глинистой фракции вмещающих глинистых песков и фланговых зон линзы-2, а также глинистой фракции из глинисто-песчаных отложений, отобранных в карьере «Мураевня» (Разрез 4), и материал каолинитовых линз, опробованных в обнажении у г. Скопина (Разрез-5) Всего было изучено 15 образцов (табл. 2, положение образцов в разрезах см. на рис. 28) часть которых анализировалась как в ориентированных, так и в неориентированных порошковых препаратах.

Как видно из приведенной таблицы, во всех проанализированных ориентированных препаратах заметно доминирует каолинит. На дифрактограммах ему соответствуют узкие интенсивные рефлексы 7.196 и 3.576 Å, которые не меняют положения при насыщении препаратов этиленгликолем и исчезают после прокаливания до температуры 550°С (рис. 30 а, б, в). В препаратах, приготовленных из каолинитовых глин, помимо каолинита, присутствует примесь разбухающего трудно диагностируемого глинистого минерала. Этому минералу соответствуют отражения 15.1 и 10.05 Å, которые при насыщении препарата этиленгликолем смещаются до 16.5 и 14.4 Å соответственно (см. рис. 30 а,б). Компьютерное моделирование дифракционных картин показало, что по минеральному эти препараты наиболее близко соответствуют смеси каолинита составу И смешанослойного смектит-вермикулита. Последний фактически является смектитовым минералом, в котором неоднородные по заряду смектитовые (низкозарядные) слои (А) и вермикулитоподобные (высокозарядные) слои (В) по-разному разбухают при насыщении этиленгликолем. Эти разные слои в смектитовых минералах встречаются с одинаковой вероятностью: W(A) : W(B) = 0.5:0.5, а их чередование происходит с тенденцией к сегрегации (P(AA)=P(BB)=0.8 [Дриц, Сахаров, 1976]). Это означает, что в частицах смешанослойного минерала чередуются «блоки» разной толщины, составленные из слоев типа А или В [Коршунов, Богуславский, 2021а; Коршунов, Богуславский, 2022]. Диагностика смешанослойного минерала главным образом основана на моделировании дифракционных картин [Sakharov et al., 1999], полученных от препаратов, насыщенных этиленгликолем. Оказалось, что в структуре смешанослойного минерала неупорядоченно чередуются слои двух типов с высотами 16.5 Å и 14.3 Å соответственно. Очевидно, что слои с высотой 16.5 Å содержат два слоя молекул этиленгликоля в «межслоях» и принадлежат низкозарядному смектитовому компоненту, тогда как слои с высотой 14.3 Å имеют лишь один слой молекул этиленгликоля в «межслоях» и соответствуют вермикулитовому или

_	,							
№ образца	Порода	Место отбора	Минеральный состав (ориентированных препаратов)					
		Верхня	ня линза, без номера					
1IX-1	каолинит	Разрез 2	Каолинит (95%), смешанослойный смектит-вермикулит (2–4%), тонколисперсный кварц (1–4%)					
2IX-2	каолинит	Разрез 2	Каолинит (92%), смешанослойный смектит-вермикулит (2–4%) тонколисперсный квари (1–4%)					
2IX-3	каолинит	Разрез 2	(2 4%), тонкодиспереный кварц (1 4%) Каолинит (96%), смешанослойный смектит-вермикулит (2 4%) тонкодисперений кварц (1 4%)					
			Пинза.1					
	KOOTHUHT		$V_{2,2}$					
1V-1	каолинит	Разрез 1	(2-4%), тонкодисперсный кварц (1-4%)					
1V-2	каолинит	Разрез 1	Каолинит (95%), смешанослойный смектит-вермикулит (2–4%), тонкодисперсный кварц (1–4%)					
	1	Вмещающие гл	инисто-песчаные отложения					
D2/0	суглинок	Скважина Р2,	Каолинит (50%), смектит (40%), слюда (5%),					
<i>P2/9</i>	-	инт. 9 м	тонкодисперсный кварц (5%)					
	суглинок	Скважина Р2,	Каолинит (40%), смектит (60%), слюда (5%),					
P2/11	5	инт. 11 м	тонкодисперсный кварц (5%)					
	1		Линза-2					
	каолинит	Скважина П2,	Каолинит (95%), смешанослойный смектит-вермикулит					
112/19.7		инт. 19.7 м	(2-4%), тонкодисперсный кварц (1-4%)					
	каолинит	Скважина П6,	Каолинит (95%), смешанослойный смектит-вермикулит					
116/14.6		инт. 14.6 м	(2-4%), тонкодисперсный кварц (1-4%)					
	каолинит	Скважина П6,	Каолинит (93%), смешанослойный смектит-вермикулит					
116/16.3		инт. 16.3 м	(2-4%), тонкодисперсный кварц (1-4%)					
	каолинит	Скважина П6,	Каолинит (90%), смешанослойный смектит-вермикулит					
116/19.4		инт. 19.4 м	(2-5%), тонкодисперсный кварц (1-5%)					
F O (1 4 0	каолинит	Скважина П9,	Каолинит (95%), смешанослойный смектит-вермикулит					
119/14.9		инт. 14.9 м	(2–4%), тонкодисперсный кварц (1–4%)					
F 0 (10, 4	каолинит	Скважина П9,	Каолинит (95%), смешанослойный смектит-вермикулит					
119/18.4		инт. 18.4 м	(2-4%), тонкодисперсный кварц (1-4%)					
	Граница							
	между	Скважина П9,	Каолинит (40%), смектит (60%), слюда (5%),					
119/20.5	каолинитом и	инт. 20.5 м	тонколисперсный кварц (5%)					
	суглинком							
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	I	Рвзрез-4					
	суглинок	~	Каолинит (30%), смектит (40%), слюда (20%).					
4-1	5	Слой I	тонкодисперсный кварц (10%)					
	1	1	Разрез-5					
	каолинит		Каолинит (95%), смешанослойный смектит-вермикулит					
5-1		Слой 2	(2–4%), тонкодисперсный кварц (1–4%)					

Таблица 2. Содержание минералов (%) в исследованных образцах

Примечание. Минеральный состав определялся в ориентированных препаратах глинистой фракции разм.<0.002 мм. Содержание минералов (%) определялось методом моделирования дифракционных картин для препаратов, насыщенных этиленгликолем.

высокозарядному смектитовому компоненту (с точки зрения заряда слоя). В данном случае (диоктаэдрического минерала) повышенный заряд в вермикулитовых слоях обеспечивается замещением Si на Al в тетраэдрических сетках 2:1 слоев и не связан с катионами Mg в октаэдрах, которых вообще может не быть в структуре этого минерала. Прокаливание образца при температуре 550°C подтверждает данную структурную модель, так как на соответствующей дифрактограмме наблюдается практически целочисленная серия базальных отражений с d(001) ~ 10 Å.

В препаратах глинистой фракции из вмещающих глинистых песков и суглинков содержание каолинита значительно меньше, а в качестве примеси присутствуют смектит и слюда. (рис. 30 г, д, е).

Таким образом, все изученные препараты подразделяются на две группы, которые различаются по минеральному составу: 1-я группа – образцы каолинитовых линз, 2-я группа – образцы глинистого материала вмещающих песков. Общим для обеих групп является доминирование каолинита. Различия обусловлены: а) содержанием каолинита: >95% в линзах и 40–60% – в глинистой фракции вмещающих пород, б) примесью, которая в каолинитовых линзах представлена галлуазитом (определенным с помощью сканирующей электронной микроскопии) и смешанослойным смектит-вермикулитом, а во вмещающих суглинках и глинистых песках – смектитом и слюдой.

Для определения примеси не глинистых минералов в изученных породах, а также для уточнения диагностики глинистых минералов и выяснения их структурных особенностей были проанализированы дифрактограммы неориентированных препаратов. Результаты подробно обсуждаются в работах диссертанта [Коршунов, Богуславский, 2021а; Коршунов, Богуславский, 2022]. По минеральному составу образцы каолинитовых линз практически мономинеральные – каолинитовые, в нескольких образцах обнаружена незначительная примесь рутила. Порошкограммы образцов, отобранных из нижних частей линзы-1 и линзы-2, демонстрируют значительную примесь кварца (до 5%), которому соответствует отражение 3.351 Å (рис. 31). Порошкограммы верхней каолинитовой линзы Шулеповского месторождения демонстрирует примесь кварца по всему разрезу линзы.



Рис. 30. Типичные дифрактограммы ориентированных препаратов (фракция разм. <0.002 мм) глин линзы-2 (а–в) и глинистого вещества вмещающих песков (е–д) по [Коршунов, Богуславский, 2022]. а – обр. *П9/17.4*, воздушно-сухой; б – обр. *П9/17.4*, насыщенный этиленгликолем; в – обр. *П9/17.4* прокаленный до 550°; г – обр. *П9/13.9*, воздушно-сухой; д – обр. *П9/13.9* насыщенный этиленгликолем; е – обр. *П9/13.9*, прогретый до 550 °С.



Рис. 31. Дифрактограммы неориентированных препаратов (порошков) глин линзы-2 по [Коршунов, Богуславский, 2022]. а – обр. *П2/19.7* (нижняя часть линзы-2); б – обр. *Р2/15.8* (верхняя часть линзы-2). Косой штриховкой выделен участок дифрактограммы, использовавшийся для определения индекса Хинкли.

Определение степени упорядоченности каолинита

Степень кристаллической упорядоченности каолинита рассчитывалась с помощью двух независимых методов: путем расчета индекса Хинкли и путем моделирования дифракционных картин, полученных с неориентированных препаратов.

Индекс Хинкли (HInd) рассчитывался по классической методике, предложенной Д. Хинкли [Hinckley, 1962]. Метод состоит в определении суммы интенсивностей отражений 110 (d=4.35Å) и 111 (d=4.17Å) на дифрактограммах неориентированных препаратов и вычислении ее отношения к интенсивности отражения 110 (d=4.35Å) (см. рис. 31).

НІпd чаще используется для определения качества спекания, изотропии свойств и показателя реологии каолинитов [Ndlovu et al., 2015]. Однако, разными исследователями было показано, что HInd коррелирует с совершенством кристаллической структуры каолинита [Котельников, Конюхов, 1986; Aparicio, Galan, 1999; Silva et al., 2017]. Некоторые исследователи используют HInd для сравнения каолинитов из разных регионов [Hinckley, 1962] или для выявления эволюционных рядов. К основным ограничениям использования HInd относится прежде всего высокое содержание примесей в каолинитовой

породе. Каолинита в породе должно быть не менее 60 об. %, поскольку значительная примесь кварца и окислов железа искажает полученные значения HInd, завышая этот показатель, а при слишком высоких их содержаниях – не позволяют распознать необходимые для расчета пики отражения каолинита. Согласно работе О.М. Уебанжо [Oyebanjo et al., 2018], каолинит плохо упорядочен при HInd < 0.5, хорошо упорядочен – от 0.8 до 1.5.

На всех порошкограммах исследованных каолинитов линз Шулеповского месторождения расчет отношения суммы интенсивностей отражений 110 и 111 к интенсивности отражения 020 (то есть HInd) показали близкие значения, которые колеблются около 0.7, что подтверждает достаточно высокую степень упорядоченности каолинитов Шулеповского месторождения [Коршунов, Богуславский, 2022]. Данные расчетов представлены в таблице 3.

№ ofp	Интенсивность рефлекса, %										
n cop.	4.35d	4.17d	4.45d	HInd							
2IX-2	16.9	18.1	21.8	0.81							
2IX-3	16.2	12.6	27.7	0.65							
1V-1	31	26	39.7	0.7							
1V-2	26.9	23	33.1	0.68							
П6/14.6	35.9	25	45.8	0.67							
П6/16.3	16.4	14.1	16.8	0.69							
П9/18.4	33	27.8	38.7	0.73							

Таблица 3. Результаты расчетов индекса Хинкли (Hind)

С точки зрения современных представлений степень упорядоченности каолинита – это количественный показатель соотношения высокоупорядоченной фазы HOK (high ordered kaolinite) и низкоупорядоченной фазы LOK (low ordered kaolinite) фаз среди отдельных «кристаллитов» каолинита [Drits et al., 2021; Plancon, Tchoubar, 1977]. Методом моделирования рентгеновских дифракционных картин было показано, что HOK фаза почти не содержит дефектов упаковки, тогда как в кристаллах LOK фазы основной тип дефектов обусловлен неупорядоченным чередованием энантиоморфных каолинитовых слоев [Sakharov et al., 2016; Silva et al., 2017].

Моделирование дифракционных картин для НОК и LOK фаз учитывает параметры ортогональной элементарной ячейки каолинита и ее атомные координаты, векторы межслоевых трансляций, соответствующие двум энантиоморфным слоям, и вероятности их

появления в структуре, вероятность произвольных дефектов упаковки, связанных со случайных трансляциями, число слоев в кристаллах и их распределение по толщинам, размеры областей когерентного рассеяния в плоскости слоев и т.п., а также все основные инструментальные факторы эксперимента. Компьютерная программа минимизирует расхождения между интенсивностями, соответствующими дифрактограмме исследуемого образца и сумме дифракционных картин, рассчитанных для НОК и LOK фаз. Близкое соответствие экспериментальных и рассчитанных дифракционных картин было получено для образцов 2IX-2, 1V-1 (рис. 32) и П6/16, содержание НОК фазы 10%, 15% и 13% соответственно [Коршунов и др., 2021].



Рис. 32. Дифрактограмма каолинита Шулеповского месторождения (обр. 1V-1, красная линия) по [Коршунов и др., 2021] сравнивается с рассчитанной дифракционной картиной для смеси НОК и LOK фаз (черная пунктирная линия).

3.2.2 Результаты сканирующей электронной микроскопии

Морфология отдельных кристаллитов каолинита и прочих глинистых и не глинистых минералов чувствительна ко многим механизмам накопления и преобразования вещества, протекающим в экзогенных условиях. Изучение облика минералов – простой и надежный метод исследования изменения вещества во время его эволюции. Каолинит Шулеповского месторождения изучался с целью определения возможности его образования in situ, а также соотношения терригенного и аутигенного каолинита в линзах. Химический состав отдельных минералов с помощью СЭМ изучался для установления тонкодисперсных примесей в глинистой массе, поиска примесных минералов, не установленных ранее при петрографическом изучении, а также для изучения изменения локальных химических процессов по разрезу Шулеповского месторождения.

Определение морфологии основных минералов каолинитовых линз Шулеповского месторождения

Для анализа методами сканирующей электронной микроскопии использовались образцы, отобранные из верхней каолинитовой линзы, линзы-1 и линзы-2. Для определения морфологии минералов использовались препараты размером 1 х 1 см, анализ проводился на свежем сколе породы. Результаты детального исследования морфологии основных минералов огнеупорных глин Шулеповского месторождения обсуждаются в работе [Коршунов, Богуславский, 2021].

Каолинит представлен: 1) отдельными гексагонами размером до 5 мкм (в редких случаях – до 12 мкм, рис. 33 а); 2) слоистыми пленками, иногда с растущими из них в разные стороны гексагонами (см. рис. 33 б,в); размер отдельной пленки достигает 0.1 см; 3) червеобразными выделениями полисинтетических двойников (в виде стопок), размером до 15 мкм. Такие вермикулы бывают относительно прямыми, изгибающимися и иногда спирально закрученными (см. рис. 33 а и г). Все перечисленные формы каолинита встречаются во всех образцах, однако в разных горизонтах линз соотношения этих форм различны.

В нижней части линз основная масса состоит из отдельных гексагонов каолинита, часто с обломанными краями, скопления их образуют своеобразные «россыпи». Гексагоны перемежаются с мелкими слоистыми пленками с неровными «рваными» краями. Пленки часто изогнуты, возможно, деформированы. Среди таких пленок и гексагонов встречаются редкие вермикулы небольшого размера (5–8 мкм).

В средней части линз доминирующее положение занимают пленки каолинита, здесь они более крупные, многослойные и часто расшелушены. Вермикулы распространены шире, их размеры достигают 15 мкм, иногда они растут попарно. Отдельные гексагоны встречаются реже.

В верхней части линз так же, как и в средней, пленки развиты крайне широко, однако они заметно тоньше и меньшего размера (100–200 мкм). Наблюдаются в основном "молодые" пленки – плотные, с ровными, как бы «ограненными» краями. Вермикулы также широко развиты, образуют прямые и закрученные в спирали агрегаты размером до 30 мкм. Закрученные вермикулы, вероятно, являются псевдоморфозами каолинита по органическим остаткам. Отдельные гексагоны встречаются значительно чаще, чем в средней части; так же, как и в нижней части, они формируют скопления в виде "россыпей"; размерность гексагонов может достигать 10–12 мкм [Коршунов, Богуславский, 2020; Коршунов, Богуславский, 2021].



Рис. 33. Микрофотографии каолинита, полученные с помощью СЭМ. а – гексагоны и вермикула каолинита; б – пленка каолинита; в – расшелушенная пленка каолинита; г –вермикула каолинита. Подписи на рисунках: г – гексагон каолинита; в – вермикула каолинита.

Помимо вышеупомянутых форм, обнаружены минеральные псевдоморфозы каолинита, развитые, предположительно, по бактериям и бактериальным пленкам (рис. 34 а). Стоит отметить, что подобный биоморфный каолинит обнаружен в нижней и в верхней частях линзы, тогда как в средней он отсутствует.

Галлуазит присутствует во всех частях линзы, причем в направлении к верхней части линзы его количество значительно возрастает. Галлуазит встречается в двух основных формах: в виде трубчатых кристаллов размером от 2 до 20 мкм и в виде звездчатых агрегатов, растущих на поверхности каолинита (см. рис. 34 б). Галлуазит распространен неравномерно, однако его общее количество и размеры кристаллов постепенно увеличиваются в направлении к верхней части линзы.



Рис. 34. Микрофотографии каолинита, полученные с помощью СЭМ. а – псевдоморфозы каолинита, предположительно развитые по бактериям; б – кристаллы галлуазита на поверхности пленок каолинита.

Только в верхней части линзы формируются звездчатые агрегаты на поверхности «молодых» пленок каолинита [Коршунов, Богуславский, 2021].

Кварц составляет около 1% объема линзы; он представлен слабо окатанными обломками, часто с острыми краями, размером до 100 мкм.

Определение химического состава минералов каолинитовой линзы-2

Для химического анализа минералов каолинитовых линз были приготовлены специальные, отполированные до «зеркального блеска» шашки (обр. *П6/17.7 П6/18.6*), а также стеклянная пластинка, покрытая тонкоотмученным глинистым материалом (фракция разм. < 0.002 мм, обр. *П6/14.6*); шашки и пластинка перед анализом напылялись золотом. С использованием СЭМ, был проанализирован химический состав каолинита и рутила; а

также были обнаружены зерна циркона и редкоземельных фосфатов в изученных образцах линзы-2

Обр. № П6/17.7. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) каолинит имеет состав, близкий к теоретическому: соотношение Si/Al изменяется от 1.1 до 1.36. Каолинит, как было показано выше, представлен тремя морфологическими разновидностями (кристаллитами гексагональной формы, пленками и вермикулами), химический состав которых не показывает существенных отличий. Можно отметить незначительную примесь Са (до 0.66 мас.%) и К (до 0.15 мас.%) в исследованном образце каолинита. Стоит отдельно подчеркнуть тот факт, что при химическом анализе каолинита суммы содержаний химических элементов необычно низкие (73-94 мас.%), этот факт объясняется наличием значительного количества воды в структуре каолинита. Рутил встречается как в виде не измененных зерен, так и со следами активного растворения, размеры его зерен 50–75 мкм (рис. 35 а, б). Изредка в рутиле обнаруживается значительная примесь Fe (до 17 мас.%). Среди прочих минералов, обнаруженных в образце, можно отметить кварц, который имеет правильную кристаллографическую форму, его размер обычно от 100 до 160 мкм. Иногда встречаются окатанные кристаллы кварца меньшего размера – от 10 до 80 мкм. Обнаруженные в образце зерна циркона имеют правильную кристаллографическую форму, в СЭМ отчетливо видно зональное строение зерен (рис. 35 в). Размерность циркона 8–10 мкм. Циркон содержит значительную примесь Hf (до 3.12 мас. %). Помимо циркона, обнаружены кристаллы (размером 25-75 мкм) монацита и ксенотима (рис. 35 г). Результаты анализа химического состава минералов, установленных в обр. П6/17.7, представлены в таблице 4.



Рис. 35. Фотографии шашки (обр. *П6/17.7*), изображение получено с помощью EDS детектора. а – расположение точек анализа обр. *П6/17.7; б* – кристалл рутила со следами растворения, обр. *П6/17.7; в* – идиоморфный циркон, обр. *П6/17.7; г* – обломок кристалла моноцита.

Точка анализа	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Fe	сумма				
	Каолинит													
1			38.27	48.27	0.72				0.51	87.76				
2			36.96	47.83	0.70				0.37	85.85				
3		1.49	30.92	48.63	7.41		0.51		5.98	95.53				
4			35.51	46.85	1.84				0.55	84.75				
5			25.96	43.56	0.49	0.40	0.78		1.81	73.01				
6			38.09	48.11					0.42	86.62				
7			34.03	46.80					0.61	81.43				
					Анатаз									

Таблица 4. Химический состав (%) минералов каолинитовой линзы-2 (обр. П6/17.7)

8		0.70	1.01			99.84		0.32	101.87
9		1.80	5.48	0.21	0.36	82.06	1.29	2.81	94.00
10	0.15	5.81	8.64	0.78	0.23	84.33	0.97	1.09	101.99
11		0.88	4.27	0.08	0.30	83.89	1.35	2.70	93.84
12		2.35	1.29		0.41	81.56	1.30	1.12	88.62
13		0.97	1.29			73.53		17.62	93.42

Обр № П6/18.6. По данным EDS каолинит в данном образце имеет близкий к теоретическому состав, соотношение Si к Al изменяется от 1.25 до 1.77 (рис. 36 а). В качестве элементов примесей выделяются Ca (до 1 мас. %), K (до 0.96 мас. %), Ti (до 0.70 мас. %, в редких случаях до 1.2 мас. %). В одной точке была обнаружена значительная примесь Na (1.92 мас. %). Рутил встречается редко, его состав близок к теоретическому, однако, присутствует примесь Fe (до 2.55 мас. %). Размер кристаллов рутила не превышает 55 мкм, чаще всего они окатанные (рис. 36 б). Достаточно часто встречаются слюды, они имеют чешуйчатые кристаллы и короткопризматический облик, а их размеры обычно от 10 до 100 мкм (см. рис. 36 а). Кварц встречается чаще, чем в образце 6/17.7, он имеет окатанную слегка удлиненную форму, а его размер не превышает 15 мкм. В обр. 6/18.6 встречен единичный циркон, размером 9 мкм. Данные химического состава минералов обр. 6/18.6 представлены в таблице 5.



Рис. 36. Фотографии шашки (обр. *П6/18.6*), изображение получено с помощью EDS детектора: а – расположение точек анализа; *б* – кристалл анатаза со следами растворения.

Точка	Na	Mg	Al	Si	Р	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	сумма		
анализа														
Каолинит														
1		0.75	32.79	47.20		0.98	0.77	0.82		0.13	4.96	88.40		
2		0.75	32.87	47.05		0.98	0.73	0.86			5.21	88.46		
3		0.66	31.98	46.24		0.99	0.77	0.64			5.06	86.34		
4		0.67	31.29	44.36		0.96	0.71	0.56			6.17	84.72		
5	0.14	0.67	23.97	54.94		0.75	1.17	0.59			4.32	86.55		
6		0.63	31.59	44.92		0.93	0.73	0.77			4.32	83.88		
7		0.79	32.02	46.39		1.04	0.75	0.70			5.21	87.22		
8		1.33	25.90	35.34		0.89	1.71	0.69			25.94	91.82		
9		1.14	32.07	51.85		1.33	1.01	2.32			7.15	96.87		
					A	Анатаз								
10			5.91	9.64	0.60	0.08	0.77	72.99	0.82		2.46	93.26		
11			25.14	36.78		0.20	0.24	21.25			1.55	85.15		
12			0.82	1.41		0.17	0.16	89.53			0.65	92.74		
13			0.48	0.41				92.94			0.35	94.19		
14			0.31	0.42				93.77			0.67	95.16		
15			2.05	1.40	0.87	0.09	0.31	78.58	1.36		4.00	88.65		
16			2.22	1.49		0.08	0.33	79.98	1.36		3.96	89.41		

Таблица 5. Химический состав (%) минералов каолинитовой линзы-2 (обр. П6/18.6)

Обр. № П6/14.6 (пластинка). Образец анализировался с целью определения химического состава частиц тонкодисперсного глинистого материала (разм. < 0.002 мм). Другой задачей его исследования являлась независимая проверка результатов моделирования дифрактограмм. На картах распределения химических элементов (рис. 37) видно, что распределение железа в ориентированном препарате тонкодисперсной глинистой фракции совпадает с распределением алюминия, за исключением нескольких гнездообразных скоплений, которые, в свою очередь, совпадают с распределением титана, то есть соответствуют рутилу. Fe является постоянной, равномерно распределенной примесью в каолините тонкодисперсной фракции.

Тонкодисперсный каолинит (в пластинке) несколько отличается по химическому составу от ранее исследованного более массивного каолинита образцов, из которых были изготовлены шашки. Соотношение Si/Al в тонкодисперсном каолините колеблется от 1.33 до 1.43, однако примесь железа в нем более существенная: во всех проанализированных

точках она составляет от 2 до 5 мас. %. Элементы Са, Na и K распределены в тонкодисперсном каолините так же, как и в более крупнозернистом (обр. *П6/17.7* и *П6/18.6*). Помимо каолинита в обр. *П6/14.6* (пластинка) был обнаружен кварц, размер зерен которого от 0.5 до 1 мкм. В некоторых точках анализа тонкодисперсной фракции определено высокое содержание S (до 21 мас. %), которое может, судя по практически полному отсутствию Fe (3 мас. %), повышенному содержанию Ca (13 мас. %) и низкой сумме содержаний элементов, объясняться присутствием в образце сульфатов, например ангидрита, размером от 0.1до 1 мкм. Результаты анализа химического состава минералов в обр. *П6/14.6* представлены в таблице 6.

точка анализа	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	V	Fe	сумма		
Каолинит													
1	1.92	0.41	39.35	51.62		2.78	0.84	0.33	0.49	2.19	99.94		
2		0.66	24.19	31.85	21.14	0.60	13.67	0.64		3.17	95.92		
3		0.76	33.70	48.47		0.95	0.71	0.80		5.51	90.90		
4		0.71	28.81	39.75	12.46	0.82	7.63	0.52		4.14	94.84		
5		0.75	24.88	35.40		0.66	14.13	0.47		3.02	79.30		
6		0.77	35.39	50.74		0.97	0.75	0.85		5.03	94.51		

Таблица 6. Химический состав (%) минералов каолинитовой линзы-2 (обр. П6/18.6)



Рис. 37. Карты распределения химических элементов на участке пластинки, покрытой тонкодисперсным глинистым материалом (разм. < 0.002 мм), обр. П6/14.6

3.2.3 Результаты оптической спектроскопии в диапазоне от ультрафиолета до ближнего ИК (UV-VIS-NIR)

Методика и результаты исследования минералов Шулеповского месторождения методом UV-VIS-NIR спектроскопии описано в статье автора [Коршунов, Богуславский, 2021а; Коршунов, Богуславский, 2022]. Определение низких содержаний галлуазита в смеси с каолинитом проводилось путем анализа полос поглощения в диапазоне 1290–1450 нм. Данная методика разработана Дж. Кроули с соавторами [Crowley, Vergo, 1988], которые снимали спектры смесей каолинита, галлуазита и диккита в разных пропорциях. Мономинеральный каолинит в данном диапазоне характеризуется триплетом полос поглощения в диапазоне 1290-1450 нм с отчетливо выраженными "провалами", соответствующими 1397 нм и 1415 нм. Галлуазит, если он присутствует в смеси с каолинитом, на спектрах уменьшает разницу между интенсивностями главных пиков поглощений в составе данного триплета (т.е уменьшает относительную разницу между высотами трех "пиков"), приводя, как бы, к общему выравниванию профиля триплета. Спектр мономинерального «высококристаллического» каолинита взят из открытой библиотеки спектров "The ASTER" [Baldridge et al., 2009] для сравнений с полученными нами в результате исследования. Метод определение гетита в каолиновых глинах подробно описано в работе И.Г. Гонквалеса с коллегами [2012]. Так как каолинит имеет насыщенный белый цвет, любой «красящий пигмент» будет оказывать значительное влияние на цвет каолиновых глин. При использовании преобразования Кабулки-Мунка видимой части спектра (300–700 нм) пики цветных минералов проявляются интенсивнее. Диагностические пиками гетита является 450 и 600 нм.

UV-VIS-NIR спектры были получены для образцов из верхней, средней и нижней части линзы-2, а также один образец из кровли и один образец из подошвы линзы (всего 8 спектров). Присутствие галлуазита на спектрах определяется в диапазоне 1290–1450 нм по вышеописанным изменениям в пределах триплета полос поглощения, характерного для чистых каолинитов. Галлуазит обнаружен в каолинитах из верхней и нижней частей линзы. Судя по форме профилей спектров и изменению интенсивности полосы поглощений, образцы каолинитовых глин отличаются содержанием галлуазита (рис. 38), в верхней части его больше. На данный момент получить количественную оценку не представляется возможным так как методика остается эмпирической и необходимо составлять градуировочные шкалы, откалиброванные на данный геологический объект.

Спектры проанализированных образцов были подвергнуты преобразованиям Кабулки-Мунка, а после был удален континуум, гетит был обнаружен во вмещающих

глинистых отложениях, а также в краевых частях линз (П6/19.4, П6/14.6, P2/9, П9/21). Гетит диагностируется в видимой области по характерным пикам в 450 и 600 нм, хотя в полученных спектрах второй диагностический пик сместился в 585 нм, как это видно на рис. 39. По данным рентгено-дифракционных исследований, гетит не был диагностирован. Это связано с тем, что при малых его содержаниях первый пик отражения гетита совпадает с каолинитовыми (25 Å), но рефлексы в малоугловой области слишком слабые и не различимы в фоновом излучении.



Рис. 38. UV-VIS-NIR спектры образцов каолинитовых глин линзы-2 Шулеповского месторождения по [Коршунов, Богуславский, 2022]. На графиках удален континуум. а – полный спектр; б – диапазон 1300–1450 нм. 1 – эталон «чистого» каолинита; 2 – обр. *П2/19.7*; 3



Рис. 39. UV-VIS-NIR спектры образцов каолинитовых глин линзы-2 Шулеповского месторождения, с преобразованием Кубелки-Мунка. На графиках удален континуум. 1 – обр. *П6/14.6*; 2 – обр. *П6/19.4*; 3 – обр. *П9/21*; 4 – обр. П2/18.3.

3.2.4 Результаты ИК-Фурье спектроскопии

ИК-Фурье спектроскопия проводилась с двумя основными целями: 1. контроль количественного минералогического анализа, проведенного методом рентгенодифракционного анализа, определения содержания высокоупорядоченной фазы в каолинитовых глинах методом, независящем от рентгеновской дифракции.

ИК спектры каолинитовых глин Шулеповского месторождения близки друг-другу. Они характеризуются сильными полосами поглощения в диапазоне ОН групп: 3800–3550 см⁻¹, SiO групп: 1200–1000 см⁻¹, AlOH групп: 930–900 см⁻¹ и AlSiO групп: 540–450 см⁻¹.

Диагностическими полосами поглощения ИК излучения для каолинита, главным образом, являются сильные полосы в ≈ 3693 и ≈ 3692 см⁻¹ и слабые полосы в ≈ 3672 и ≈ 3650 см⁻¹ [Madejova et al., 2017]. ИК спектры каолинитовых глин Шулеповского месторождения отвечают мономинеральному каолиниту (рис. 40). Незначительное поглощение в ≈ 3600 см⁻¹ указывает на наличие структурного железа, замещающего алюминий в октаэдрических позициях [Madejova et al., 2017].



Рис. 40. ИК спектр каолинита из линзы-2 Шулеповского месторождения (обр. П9/15.5).

В.А. Дриц с соавторами [Drits et al., 2021] показали, что разложение ИК спектра каолинита в области валентных колебаний ОН групп 3800–3500 см⁻¹ при аппроксимации индивидуальных полос поглощения: ~3697 (v1), ~3670 (v2), ~3652 (v3) и ~3620 (v4) см⁻¹ с помощью функции Лоренца дает возможность оценить содержание НОК в исследуемом каолините. Оказалось, что отношение ширин полос поглощения FWHM(v1)/FWHM(v4) и FWHM(v3)/FWHM(v2), а также отношение их интегральных интенсивностей A(v3)/A(v2) + A(v3)) связаны с содержанием НОК следующими линейными зависимостями.

Эта методика была взята для расчета содержания НОК фазы каолинита Шулеповского месторождения [Коршунов и др., 2021]. Результат аппроксимации спектра в диапазоне 3800–3550 см⁻¹ приведен на рис. 41. В результате последовательного разложения ИК спектров по материалу керна скважин и образцов, отобранных из бортов карьера были выяснены содержания высокоупорядоченной фазы. Результаты разложения приведены в таблице 7.



Рис. 41. Аппроксимация ИК спектра каолинита из линзы-2 Шулеповского месторождения (обр. 1V-1).

Таблица 7. Результаты разложения ИК спектров образцов Шулеповского месторождения на индивидуальные полосы поглощения с помощью функции Лоренца в диапазоне 3800–3500 см⁻¹

Центр	FWHM(v1)	FWHM(v3)	A(v3)	HOK (%)				
полосы	FWHM(v4)	FWHM(v2)	$\overline{A(v2) + A(v3)}$	HOK	HOK	HOK	HOK	
				(1)	(2)	(3)	(XRD)	
			2IX-2					
3621								
3653	1.903	1.740	0.848	13.3	15.5	12.2	13	
3671	119 00	11, 10	0.010	10.0	10.0	12.2	10	
3698								
			1V-1					
3621.05								
3652.92	1.922	1.742	0.739	14.1	15.4	23.7	15	
3670.59	1., ==	1., 12	0.707	11	1011	20.1	10	
3698.21								
			П2/15.5					
3621.93								
3653.33	1 954	1 756	0 797	15 5	14 3	22	173	
3670.33	1.751	1.750	0.777	15.5	11.5		17.5	
3698.48								
			П9/15.5					
3621.31								
3652.5	1 859	1 743	0.802	11.5	153	21.1	15.9	
3670.36	1.057	1.745	0.002	11.5	15.5	21.1	15.7	
3698.03								
		I	П6/16.3		1	I	I	
3621.64								
3655.01	1 799	1 808	0.865	9.0	10.5	0 1	10	
3671.18	1.775	1.000	0.805	7.0	10.5	7.1	10	
3699								
			П2/16.6		1	L	I	
3621.06								
3652	1 880	1 806	0.807	12 /	10.7	20.1	14.4	
3670.03	1.000	1.800	0.007	12.4	10.7	20.1	14.4	
3697.47								
Примечан	ние. $\frac{FWHM(v1)}{FWHM(v4)}$)) — отношение	полуширин лоурен	нциалей 36	21 и 3699	cM^{-1} ; FWHI FWHI	$\frac{M(v3)}{M(v2)} -$	

отношение полуширин лоуренциалей 3652 и 3670 см⁻¹; $\frac{A(v3)}{A(v2) + A(v3)}$ – отношение площади лоуренциаля 3670 см⁻¹ к сумме площадей лоуренциалей 3652 и 3670 см⁻¹.

3.2.5 Выводы

В результате проведенных прецизионных аналитических исследований, выяснен минеральный состав каолинитовых глин и вмещающих отложений, установлены морфологические особенности кристаллов каолинита и изучен их химический состав (методом определения в отдельных точках), а также определено содержание высокоупорядоченной НОК-фазы в каолините и наличие структурного железа в его составе.

По результатам рентгенодифракционных исследований и моделирования дифракционных картин, в составе каолинитовых глин Шулеповского месторождения установлены: каолинит (95%), смешанослойный смектит-вермикулит (2%), галлуазит (2%), тонкодисперсный кварц (1%). Присутствуют анатаз, циркон и редкоземельные фосфаты (ксенотим и моноцит). Глинистый материал вмещающих отложений сложен каолинитом (50%), смектитом (до 40%), слюдами (5%) и тонкодисперсным кварцем (5%).

Исследования методом оптической спектроскопии в диапазоне УФ-ближний ИК показали, что фланговые зоны каолинитовых линз содержат гетит. Каолинит представлен тремя морфологическими типами кристаллов: пленками, вермикулами и гексагонами. Галлуазит образует тонкие трубчатые кристаллы, иногда расположенные на поверхности пленок каолинита. Каолинитовая линза-2 Шулеповского месторождения характеризуется внутренней зональностью, выраженной изменением характера слоистости от тонкой (< 0.01 мм) в краевых и фланговых зонах до более грубой (0.1–0.3 мм) в центральных частях линз, изменениями соотношения различных морфологических типов каолинита по разрезу линз, а также увеличению доли обломочного материала в приподошвенной зоне линз.

Проведенные исследования позволили разделить материал каолинитовых линз на терригенный и аутигенный. Кварц, циркон, анатаз, редкоземельные фосфаты (монацит и ксенотим) – первичные обломочные минералы. Кварц различается степенью окатанности, анатаз демонстрирует следы растворения и представлен обломками неправильной формы. Монацит и ксенотим так же, как и анатаз, обнаружены в виде обломков неправильной формы разной степени окатанности. В шлифах наблюдается плагиоклаз со следами каолинизации, который также является первичным минералом. Для отложений всего изученного разреза Шулеповского месторождения характерно повышенное содержание каолинита. Это может свидетельствовать о том, что каолинит (по-видимому, тонкодисперсный) привносился в пределы этой территории в составе обломочной фракции. Однако гексагональные кристаллы каолинита, а также его пленки и вермикулы не несут

следов механического воздействия. Такие формы каолинита характерны при его образовании in situ, и во время транспортировки быстро разрушаются. В качестве аутигенного минерала в тесной ассоциации с каолинитом выделяется галлуазит, обнаруженный на поверхности пленок каолинита и, по всей видимости, формирующийся практически одновременно с ними.

Первичный материал, который накапливался в пределах Шулеповского месторождения – терригенный глинистый с повышенным содержанием каолинита и смектита. При возникновении благоприятных условий начинался процесс активной перекристаллизации накопленного материала.

Сульфаты, обнаруженные в тонкой фракции каолинитовых линз (< 0.002 мм), часто рассматриваются как индикаторы жаркого климата [Маслов, 2003], или, при условии, что сульфаты образовались в результате окисления первичного пирита, указывают на застойные условия, однако, следов пирита нами обнаружено не было. Гетит в кровле и подошве линз, по-видимому, формировался при перерывах осадконакопления.

Содержание НОК фазы определялось двумя методами: методом моделирования дифракционных картин и методом разложения ИК спектра. Результаты определения показали, что точность метода разложения ИК спектра уступает таковой метода моделирования дифракционной картин, однако, все равно остается удовлетворительной для оценки содержания НОК фазы. Выяснено, что в линзе-2 увеличивается содержание высокоупорядоченной фазы вверх по разрезу. Интерпретация изменения содержания высокоупорядоченной фазы в каолинитовом материале на данный момент остается трудновыполнимой, что связано с недостаточным уровнем знаний о распределении НОК и LOK фаз в каолинитах мира. По всей видимости, НОК фаза каолинита формируется в спокойных и равномерно протекающих процессах и косвенно может показывать интенсивность каолинитообразования. С учетом уменьшения содержания обломочного материала вверх по разрезу, можно предположить, что в пределах каолинитовых линз постепенно уменьшался привнос терригенного материала, при этом среда, в которой накопился данный материал изолировалась, усредняя условия протекающих процессов каолинизации.

3.3 Геохимия Шулеповского месторождения

3.3.1 Результаты рентгено-флуоресцентного анализа

Результаты исследования химического состава отложений Шулеповского месторождения приводятся в статье автора [Коршунов, Богуславский, 2022]. Химический состав был изучен в разных типах отложений сводного разреза Шулеповского месторождения, однако, наибольшее внимание было уделено каолинитовым линзам. В них было установлено присутствие следующих компонентов: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, результаты определений приведены в таблице 8. Следует отметить, что каких-либо отчетливо выраженных закономерностей в распределении химических элементов в вертикальном или латеральном направлениях не наблюдается, однако по данным разведочного отчета [Шеховцова, 2019], где приводятся данные химических анализов линзы-2, опробованной с шагом 0.5 м, можно отметить увеличение отношения Si/Al, вероятно, обусловленное возрастанием количества примеси кварца в краевых зонах линзы-2. В то же время выделяются аномально высокие величины содержания элементов Fe, Ti и Ca в одном из образцов (обр. П6/14.6, см. табл. 8), отобранном из средней части линзы-2.

Во вмещающих породах наблюдается значительное понижение содержания Al₂O₃ и TiO₂, по сравнению с каолинитовыми глинами, при значительном увеличении концентрации SiO₂, Fe₂O₃, MgO, CaO и K₂O (обр. *P*2/9 и *P*2/11).

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Сум.*
				Верхня	я линза,	без ном	epa				
2IX-2	50.94	1.04	33.61	1.96	< 0.01	0.15	0.54	0,04	0.88	0.07	99.9
2IX-3	49.82	1.05	34.57	1.03	< 0.01	0.12	0.41	0,04	0.87	0.05	100
1IX-1	48.13	1.00	34.86	1.41	< 0.01	0.09	0.34	0,02	0.82	0.06	100
					Линза-	-1					
1V-1	46.90	1.12	35.29	1.21	< 0.01	0.12	0.39	0,03	0.81	0.06	100
1V-2	48.08	1.06	35.00	0.96	< 0.01	0.11	0.37	0,03	0.83	0.05	99.9
			I	Вмещаюі	цие глин	истые	пески				
P2/9 63.17 0.81 19.27 4.88 <0.01 1.01 0.84 0,19 1.56 0.11 99.9											99.9
<i>P</i> 2/11	62.84	0.86	24.20	2.80	< 0.01	0.55	0.61	0,13	1.32	0.08	99.9

Таблица 8. Химический состав (%) образцов Шулеповского месторождения по данным XRF.

Линза-2											
П6/14.6	52.12	5.34	21.58	1.76	0.03	0.11	1.15	0,13	2.48	0.80	99.8
П9/14.9	49.77	1.7	31.92	0.99	0.01	0.26	0.27	0,07	0.97	0.04	99.5
П6/16.3	51.56	1.72	29.96	3.88	0	0.2	0.22	0,06	0.95	0.06	99.7
П9/18.4	50.01	1.74	31.17	0.93	0.01	0.41	0.39	0,17	1.02	0.05	99.9
П6/19.4	58.48	1.7	26.79	1.57	0.02	0.36	0.39	0,08	1.01	0.05	99.9
П2/19.7	48.88	1.63	32.66	0.88	0.01	0.26	0.29	0,06	0.86	0.04	99.8

Примечание. В таблице не указаны потери при прокаливании.

Многие исследователи используют литохимические показатели в качестве индикаторов климатических условий при осадконакоплении [Мигдисов, 1960; Юдович, 1981; Маслов, 2003]. Предлагались различные методы расчетов климатических показателей, среди них можно выделить величину отношения Al/Ti, которая позволяет разделить гумидные (< 30) и аридные (> 30) обстановки. Часто для интерпретации источников и/или состава первичного материала, поступавшего в область аккумуляции осадка, рассчитываются индексы CIA (chemical index of alteration/химический индекс измененности [Nesbitt, Young, 1982]) и IVC (Index of Compositional Variation/Индекс композиционного разнообразия [Юдович, Кетрис, 2000]). Свежие породы в зонах выветривания характеризуются значениями CIA около 50, тогда как сильно выветрелые разности имеют СІА до 100 единиц [Маслов, 2003]. Незрелые глинистые сланцы, с высоким содержанием примеси первичных силикатных (неглинистых) минералов, имеют значения IVC более 1, напротив, более зрелые, существенно глинистые породы имеют более низкие значения IVC. В существующей практике литохимических построений обычно не рассматриваются мономинеральные породы, которые, чаще всего, являются итогом конкретного интенсивно протекающего процесса – например, каолиниты, которые являются результатом интенсивного гидролиза магматического вещества в корах выветривания гумидного климата. Расчёт показателей СІА и IVC производился по формулам 4 и 5 соответственно (см. введение).

Во вмещающих глинисто-песчаных отложениях Шулеповского месторождения параметр Al/Ti варьирует в диапазоне 21–28, CIA составляет 88–92, а IVC – 0.1–0.4. Таким образом каолиноносная толща Шулеповского месторождения, судя по литохимическим показателям, формировалась в гумидном климате. Высокий показатель CIA указывает на сильное преобразование первичного материала, сравнимое по степени измененности с материалом зрелых кор выветривания; а низкие значения IVC – соответствуют породам с развитыми собственными глинистыми минералами.

3.3.2 Результаты масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Методом ICP-MS в каолинитовых глинах и вмещающих отложениях Шулеповского месторождения были определены содержания следующих элементов: Li, Be, Se, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Tl, Pb, Th, U, Ta. Определение проводились с целью изучения вероятных источников сноса, а также климатических условий и рН среды. При построении спайдердиаграмм для рассеянных элементов и иттрия, полученные величины концентраций нормировались как на среднее содержание этих элементов в глинах платформ по Ю.А. Балашову [1976], так и на среднее содержание в хондритах по Тейлору С.Р. [1985]. Содержания рассеянных элементов всех изученных образцов Шулеповского месторождения приводится в таблице 10.

Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в осадочных породах является результатом длительного процесса фракционирования этих элементов, которое начинается при разрушении магматических массивов и заканчивается уже в диагенезе. Дифференциация РЗЭ заключается в изменении их соотношения при переносе пресными и солоноватыми водами в растворенном или сорбированном состоянии. Согласно данным, приведенным в работах [Балашов, 1976; Шатров и др., 2001; Маслов и др., 2003; Маслов и др., 2020], источниками тяжелых РЗЭ (от Du до Lu) и средних (от Sm до Tb) на поверхности Земли являются основные и ультраосновный породы, а легкие РЗЭ (от La до Nd) накапливаются, в основном, в результате разрушения полевых шпатов.

Распределение РЗЭ в породах Шулеповского месторождения весьма однородно по всему разрезу и совпадает с общим распределением РЗЭ в глинах Русской платформы (рис. 42 а). Однако стоит отметить, что Y имеет сильную положительную аномалию во всех проанализированных нами породах, в отличие от глин Русской платформы. Сумма (РЗЭ + Y) различается в каолинитовых линзах и вмещающих породах. Внутри линз суммарное содержание (РЗЭ + Y) варьирует от 200 до 259 ppm, а во вмещающих глинистых песках – от 80 до 160 ppm. Вероятно, это объясняется двумя факторами, во-первых, наличием в каолинитовых линзах редкоземельных фосфатов, которые вносят существенный вклад в общее содержание РЗЭ, во-вторых, возможностью каолинита сорбировать РЗЭ из проходящих через них растворов [Wilson, 2004]. Такое же распределение значений наблюдается и при оценке Eu/Eu* (рассчитывается по уравнению 6, см. введение), которое в каолинитовых линзах достигает значений 0.72–0.74, а во вмещающих отложениях остается на уровне 0.62–0.64. Стоит отметить, что значение Ce/Ce* (рассчитывается по уравнению 7, см. введение) остается одинаково высоким для

всего разреза Шулеповского месторождения и составляет 1.1–1.17. Повышенные содержания Li, V, Cr, Ga, U, Pb, Ta и Th наблюдаются в каолинитовых глинах, тогда как во вмещающих глинистых песках содержания этих элементов значительно ниже. Величина отношения содержаний легких и тяжелых РЗЭ (ΣСе/ΣΥ) в каолинитовых глинах значительно выше, чем во вмещающих глинистых песках, и составляет 4.84–7.22 и 3.89–4.29 соответственно, что демонстрирует обогащение каолинитовых линз легкими РЗЭ по сравнению с вмещающими отложениями.

В.А. Маслов [2020], основываясь на широких литературных данных, для реконструкции источника сноса обломочного материала предлагает широкий спектр расчетных методик для генетической интерпретации того ил иного уровня содержаний элементов-примесей. При построении спайдер-диаграмм распределения РЗЭ, для определения состава материнской породы (магматической или коровой) необходимо нормировать содержания в исследуемых образцах на хондрит (см. рис. 42 б) [Taylor, McLennan, 1985]. Магматические породы основного состава характеризуются низкими величинами отношения легких лантаноидов к тяжелым (<4–5) и не имеют выраженной отрицательной европиевой аномалии (Eu/Eu* > 0.85–0.90). Тогда как кислым породам свойственны высокие величины отношения легких к тяжелым РЗЭ (> 8) и отчетливая отрицательная (<0.85) Еu-аномалия.

В.А. Маслов также приводит усредненный состав архейской коры для следующих величин отношения рассеянных элементов: $(La/Yb)_N = 15.68$, $(Gd/Yb)_N = 2.04$ и Eu/Eu* = 0.83. Еще одним инструментом интерпретации типа пород в источнике сноса по содержаниям рассеянных элементов, является треугольная диаграмма Ni-V-10Th (рис. 43), которая используется для глинистых отложений [Bracciali et al., 2007]. В.А. Маслов описывает способ определения степени «переотложенности» обломочного материала по данным [McLennan et al., 1993]. Исследуемое вещество можно считать результатом «первого цикла» отложения при низких значениях Zr/Sc и Th/Sc. Напротив, если Zr/Sc имеет высокие значения (обогащение отложений устойчивым к разрушению цирконом) при высоких значениях (Gd/Yb)_N (накопление монацита), исследуемые породы можно считать многократно переотложенными.



Рис. 42. Спайдер-диаграммы распределения РЗЭ в образцах каолинитов Шулеповского месторождения:

а – содержания РЗЭ нормированы на «глины платформ» по [Балашов, 1976]; б – содержания нормированы на хондрит по [Taylor, McLennan, 1985].



Рис. 43. Треугольная диаграмма Ni-V-10Th.

Условные обозначения: кружок – верхняя каолинитовая линза; квадрат – линза-1; крест – линза-2; ромб – вмещающие глинистые пески.

К таким же выводам можно прийти и в результате сопоставления значений Eu/Eu*, Th/Sc с содержаниями Zr и Hf. При Eu/Eu* = 0.6–0.7, Th/Sc > 1 и значительном содержании циркона, породы считаются многократно рециклинированными. В.А. Маслов указывает на работу Флойда П.А. и Левериджа Б.Е. [Floyd, Leveridge, 1987], которые предлагали для реконструкции типов питающих провинций использовать диаграмму Hf–La/Th (рис. 44 a), благодаря которой можно достаточно надежно различать материнский материал океанических островов (толеитовые базальты Hf < 4.0, La/ Th > 10.0), андезитов (Hf < 4.0, 5 < La/Th < 12) и кислых вулканитов (Hf < 4.0, La/ Th > 10.0). Существенный рост содержаний Hf при относительно небольшой величине La/Th предполагает, что в размыв были вовлечены более древние осадочные образования.

Часто для разграничения продуктов эрозии кислых и основных магматических пород используется диаграмма La/Sc–Th/Co (рис. 44 б), предложенная Куллерсом Р.Л. [Cullers, 2002]. Наибольшее применение она нашла для реконструкции составов материнских пород именно глинистых отложений [Маслов и др., 2020]. Эрозия кислых магматических пород описывается на ней значениями La/Sc и Th/Co в пределах 0.6–8 и 0.2–10. Поле составов, сформированных в результате эрозии пород основного состава, характеризуется значениями La/Sc и Th/Co 0.01–0.2 и 0.01–0.08 соответственно.



Рис. 44. а – диаграмма Hf-La/Th по [Floyd, Leveridge, 1987]; б – диаграмма La/Sc-Th/Co по [Cullers 2002].

В монографии Ю.А. Балашова [1976] собраны обширные данные о распределении РЗЭ в осадках различных фаций Русской платформы и ее обрамления. Показано, что наиболее высокие концентрации РЗЭ наблюдаются в пестроцветных глинах, примыкающих к областям конечного сноса (до 650 ppm), а минимальное содержание РЗЭ отмечено в

Усл. обозначения: синие кружки – верхняя линза; оранжевые кружки – линза-1; серые кружки – линза-2; желтые кружки – вмещающие породы.

фациях низменных болот (до 210 ppm). Высокое содержание Y показано для отложений гумидного климата, а также отмечено, что Y распределен зонально и его содержание увеличивается от континентальных отложений к морским. Ю.А. Балашов продемонстрировал, что все глины гумидного климата имеют сходное распределение P3Э (La = 47, Ce = 92, Pr = 13, Nd = 42, Sm = 8,Eu+Gd = 6.6, Dy = 2.9, Ho = 0.4, Er = 1.5, Yb = 1.2, Y = 15). Значительная положительная аномалия Ce может быть связана с низкими показателями pH в местах финальной аккумуляции глинистого материала..

(La/Yb)_N и Eu/Eu* изученных образцов Шулеповского месторождения имеют значения 8–17 и 0.6–0.78 соответственно, а (La/Gd)_N около 2, что приближает материал, послуживший источником для формирования каолинита, по распределению РЗЭ к материалу архейской коры. Высокие значения (Gd/Yb)_N, Zr/Sc и достаточно высокое содержание циркона и монацита указывают на многократное переотложение обломочного материала Шулеповского месторождения. Точки на диаграмме Ni-V-10Th тяготеют к полю кислых пород (см. рис. 43), так же как и на диаграмме, построенной в системе La/Sc-Th/Co (см. рис. 44 б). С учетом повышенного значения Eu/Eu* и распределения точек на диаграмме Hf-La/Th, первичный материал, послуживший источником для формирования каолинитов Шулеповского месторождения, по составу был близок к кислым магматическим породам, насыщенным плагиоклазом (сиениты?).

Значения суммарного содержания РЗЭ+Y в породах Шулеповского месторождения (220 ppm) крайне низкие по сравнению с глинами различных фаций Русской платформы. На основании представлений Ю.А Балашова, это может свидетельствовать о принадлежности изучаемых каолинитов к болотным фациям. Церий в процессе отложения осадков накапливается при пониженных pH, поэтому высокие значения Ce/Ce* в каолинах Шулеповского месторождения могут указывать на их образование при низких pH. Как уже говорилось выше, глины Русской платформы имеют похожее распределение P3Э независимо от возраста образования, однако различия в их распределении достаточно сильно проявляются для глин аридных и гумидного климата (табл. 9). Величины отношения $\Sigma Ce/\SigmaY$ в образцах Шулеповского месторождения изменяются от 3.89 до 7.31, согласно данным работы [Балашов, 1976], такие соотношения типичны для глин гумидного климата. Величины содержания в сех изученных рассеянных элементов в образцах глин и вмещающих пород приведены в таблице 10.

	пуленовского месторождения и в глинах гусской платформы по [Валашов									
	Балашо	в [1976]	Верхняя	линза	Лин	ва-2	Линза-1	Вмещающие		
	Гумидные	Аридные	2IX-2	2IX-1	1V-1	1V-2	П6/14.9	P2/9		
La	47	31	45.15	43.04	58.05	58.19	57.90	31		
Ce	92	70	96.63	86.93	119.51	118.39	114.83	60		
Pr	13	10	10.06	9.51	12.16	13.08	12.49	7.6		
Nd	42	33	35.62	35.17	43.68	46.83	43.26	28		
Sm	8	5.8	6.34	6.22	7.73	7.95	7.06	5.1		
Eu+Gd	6.6	3.9	6.30	6.15	9.01	7.82	7.08	5.14		
Dy	2.9	3	3.96	3.89	5.17	4.55	4.08	3.5		
Но	0.4	-	0.76	0.75	0.99	0.86	0.76	0.68		
Er	1.5	2.4	2.13	2.09	2.79	2.35	2.06	2.0		
Yb	1.2	2	1.93	1.96	2.50	2.00	1.88	1.94		
Y	15	30	19.39	19.00	27.00	24.00	20.00	18.0		

Таблица 9. Содержание РЗЭ (ppm) в каолинитовых линзах и вмещающих глинистых породах Шулеповского месторождения и в глинах Русской платформы по [Балашов, 1976]

3.3.3 Выводы

В результате проведенных прецизионных исследований методами рентгенофлуоресцентного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой выяснен химический состав и содержание редких, рассеянных и редкоземельных элементов в каолинитовых глинах и вмещающих глинисто-песчаных отложениях Шулеповского месторождения. Установлены закономерности изменения химического состава по разрезу, а также различия в содержаниях РЗЭ между каолинитовыми глинами и вмещающими породами.

Методами рентгено-флуоресцентного анализа уточнен химический состав каолинита и на основании полученных результатов рассчитаны значения параметров Si/Al, Al/Ti, а также CIA и ICV индексы. По литохимическим данным выяснено, что каолинитовые линзы вблизи подошвы и кровли обогащены кварцем, а также что формирование глинисто-песчаной каолиноносной толщи происходило при гумидном климате, а обломочный материал является сильно преобразованным.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволил определить содержание рассеянных элементов в породах Шулеповского месторождения. Спайдердиаграммы распределения РЗЭ в образцах каолинитовых глин и вмещающих глинистых пород являются характерными для глин платформ, однако наблюдается значительная положительная иттриевая аномалия. Данные ICP-MS дополнительно подтверждают полученные показатели гумидного климата, а также позволяют предполагать многократное переотложение (рециклинг) обломочного материала, поступавшего в пределы Шулеповского месторождения. Первичный источник материала, вероятно, являлся магматическим кислого ряда, но насыщенный плагиоклазом, на что указывает положительная европиевая аномалия.

	2IX-1	2IX-2	2IX-3	1V-1	1V-2	P2/2.9	P2/2.11	П6/14.6	П9/14.9	П6/16.3	П9/18.4	П6/19.4	П2/19.7	П9/20.5
Li	105	144	72	191	108	42	44	147	99	47	156	94	166	22
Be	1.78	1.83	1.71	2.8	1.92	1.63	1.26	2.3	2.2	1.54	2.3	1.89	2.0	0.67
Sc	13.0	13.8	15.6	15.8	16.0	11.6	9.4	14.3	16.0	11.2	14.6	12.2	15.1	5.2
V	146	102	92	168	117	106	80	102	97	112	121	116	114	45
Cr	126	133	125	145	131	89	79	133	130	91	143	108	136	41
Со	6.2	5.0	4.7	5.6	4.7	8.2	8.5	5.8	6.0	4.2	7.4	3.4	8.0	3.2
Ni	40	39	34	45	37	36	26	45	45	36	62	31	60	11.1
Cu	33	31	33	31	29	27	21	30	33	24	33	25	30	11.0
Ga	35	39	43	45	44	17.7	18.0	43	44	38	45	30	45	12.8
Rb	48	43	46	47	46	70	45	46	46	36	47	39	43	29
Sr	55	59	59	72	65	65	49	71	65	45	65	51	62	27
Y	19	19	16.2	27	24	18.0	15.6	20	21	17.7	17.5	14.6	14.7	8.1
Zr	171	159	146	171	170	192	174	153	159	167	160	509	139	189
Nb	17.1	18.2	19.2	21	19.4	12.6	13.0	19.7	20	18.1	19.8	19.1	18.6	11.8
Мо	1.17	0.57	0.73	1.69	0.53	1.01	0.65	0.56	0.46	1.56	0.54	4.6	0.71	0.95
Sn	3.2	3.3	3.6	4.0	3.7	2.1	1.90	5.1	4.0	3.2	3.8	3.0	3.8	1.45
Sb	0.56	0.36	0.35	0.50	0.34	0.70	0.46	0.47	0.41	0.48	0.46	0.49	0.42	0.14
Cs	5.1	4.1	4.50	4.8	4.8	4.6	3.2	4.6	4.7	3.7	5.1	3.7	4.4	2.4
Ba	181	195	177	204	206	257	200	217	220	181	224	188	194	141
La	43	45	44	58	58	31	27	58	55	47	51	27	49	12.4
Ce	87	97	76	120	118	60	54	115	105	70	105	64	97	26
Pr	9.5	10.1	8.9	12.2	13.1	7.6	6.2	12	12.2	10.0	10.7	5.9	10.6	2.5

Таблица 10. Содержание рассеянных элементов (ррт) в образцах Шулеповского месторождения

Nd	35	36	31	44	47	28	23	43	42	35	38	21	36	9.0
Sm	6.2	6.3	5.8	7.7	8.0	5.1	4.3	7.1	6.9	6.2	6.4	3.8	6.0	1.66
Eu	1.35	1.40	1.28	1.71	1.72	1.04	0.89	1.58	1.55	1.33	1.41	0.78	1.34	0.33
Gd	4.8	4.9	4.4	6.3	6.1	4.1	3.5	5.5	5.2	4.7	5.2	3.1	4.3	1.35
Tb	0.66	0.66	0.60	0.88	0.81	0.58	0.50	0.74	0.77	0.68	0.72	0.49	0.65	0.21
Dy	3.9	4.0	3.5	5.2	4.5	3.5	3.0	4.1	4.2	3.7	3.9	2.9	3.5	1.38
Но	0.75	0.76	0.65	0.99	0.86	0.68	0.58	0.76	0.77	0.68	0.73	0.57	0.62	0.30
Er	2.1	2.1	1.83	2.8	2.4	2.0	1.67	2.1	2.1	1.88	1.96	1.68	1.70	0.93
Tm	0.29	0.29	0.26	0.39	0.32	0.30	0.24	0.29	0.30	0.28	0.28	0.26	0.24	0.15
Yb	2.0	1.93	1.72	2.5	2.0	1.94	1.60	1.88	1.91	1.83	1.83	1.79	1.61	1.04
Lu	0.29	0.28	0.26	0.37	0.30	0.29	0.24	0.31	0.29	0.29	0.28	0.29	0.24	0.16
Hf	4.2	4.0	3.7	4.1	4.1	4.0	4.2	3.8	4.1	4.2	3.9	10.6	3.5	4.5
W	1.49	1.60	1.66	1.87	1.76	1.36	1.15	1.67	1.57	1.50	1.63	1.53	1.55	0.90
T1	0.38	0.29	0.29	0.29	0.29	0.43	0.30	1.76	0.72	0.42	0.42	1.19	0.35	0.24
Pb	27	25	26	31	27	17.7	15.8	36	28	23	30	18.8	29	7.9
Th	19.72	22	26	29	25	10.7	11.0	26	26	20	25	15.4	27	7.5
U	3.0	3.1	4.1	4.7	3.4	1.91	2.2	3.1	3.4	3.3	4.1	2.8	3.6	1.44
Та	1.6	1.8	1.8	2.1	2.3	0.96	1.1	1.7	1.7	1.5	1.8	1.6	1.7	0.67

4. ОБСТАНОВКИ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ И ВОЗМОЖНЫЕ ИСТОЧНИКИ МАТЕРИАЛА

4.1 Обстановки осадконакопления

Н.М. Страхов [1960] показал, что вдоль речных водотоков и в их дельтовой зоне гранулометрическая сортировка материала проступает отчетливо, в результате чего формируются ясно выраженные гравийные, песчаные, алевритовые и глинистые отложения. При этом дифференция материала в речных системах происходит в двух направлениях: перпендикулярно направлению речной долины (вертикально) – от самых грубозернистых отложений в нижней части до самых тонких в верхней части разреза; параллельно направлению русла (горизонтально) – от самых тонких в наиболее глубокой части русла, до самых грубозернистых отложений у берегов. Н.М. Страхов относит к русловым зонам палеорек наиболее грубозернистые отложения (скопления гравия, галечники, крупно- и среднезернистые пески). В разрезах прирусловых отмелей и русловых валов появляются мелкозернистые пески, а также примесь алевритового материала. Мелкозернистые пески, в глинистые осадки накапливаются в старицах и в пойменных озерках, в гидродинамически спокойных условиях (вплоть до застойных).

Г.Э. Рейнек и И.Б. Сингх [1981] подразделяют аллювий зрелых рек на несколько составных частей: отложения кос, отложения перекатов, отложения естественных прирусловых валов, отложения расщелин, отложения заполненных русел (стариц) и отложения паводковых площадей. Для большинства перечисленных типов осадков характерна однонаправленная косая слоистость, знаки мелкой и крупной ряби течения. Горизонтальная слоистость доминирует только в отложениях стариц и русел.

При реконструкции фациальных условий осадконакопления одним из самых часто используемых инструментов является гранулометрический анализ, который позволяет распознавать обломочный материал, накапливавшийся в различных типах фациальных обстановок. В работах Б.Н. Котельникова [Котельников, 1989] приводятся обширные статистические данные о закономерностях распределения обломочных частиц по размерности в современных и древних отложениях. Для отложений речных пойм приводится следующая характеристика: «распределение в целом одновершинное, однако около 100 мкм очень часто намечается дефицит частиц; мода всегда > 100 мкм; асимметрия обычно положительная; "хвост" грубых фракций как правило отсутствует». Наиболее характерным признаком является почти линейная (прямая) зависимость между медианой и стандартным отклонением [Котельников, 1989].

Результаты гранулометрического анализа песков Шулеповского месторождения приведены в таблице 1. На графиках распределения размерности зерен наблюдается одновершинное распределение – обычно близкое к нормальному или слегка ассиметричное, вытянутое в сторону грубой фракции. Присутствует небольшой «хвост» крупных песчаных зерен (рис. 14). Такой профиль распределения показывает, что в целом пески хорошо сортированные, средний размер зерен составляет 0.32 мм. Кумулятивные графики круто наклонные (рис. 15). Такие кумулятивные графики характерны для Полученные спокойных гидродинамических условий. гранулометрические характеристики, наряду с текстурно-структурными особенностями и минеральным составом, учитывались при реконструкции обстановок осадконакопления толщи глинистопесчаных отложений Шулеповского месторождения, вмещающей каолинитовые линзы.

Особенности изученного разреза Шулеповского месторождения строения показывают, что по своим текстурно-структурным особенностям отложения в восточном борту карьера, наиболее близки к пойменным фациям речной системы. Характер изменения переславивания песков от тонкого до грубого отражает циклические изменения гидродинамического режима, а также колебания гранулометрического состава терригенного обломочного материала, а различное количество в них глинистого материала может показывать степень удаления от русла. В отложениях иногда встречаются гнезда органического материала, представленного углистым веществом с каймой гидрооксидов железа, что также свидетельствует в пользу накопления осадков в пойменной зоне. В глинисто-песчаных отложениях бортов изученного карьера знаки ряби не встречены. Косая и пологая волнистая слоистость обнаруживаются, но такой характер переслаивания прослеживается на расстояние не более 10 м по латерали. В шлифах микротекстуры тонко слоистые (мощность слоев 0.01–0.3 мм), слои часто с волнообразной границей, а местами с признаками взмучивания. Можно предположить, что меандрирующее русло палеореки в самой крутой части поворота постепенно сформировало промоину, в которой мог отлагаться наиболее тонкозернистый материал. Меандр постепенно отделялся от основного русла в виде старицы. В дальнейшем на месте старицы оставалось озеро. Во время речных паводков некоторое количество воды, вероятно, поступало в такое озеро, обеспечивая и поступление тонкозернистого терригенного материала [Коршунов, Богуславский, 2021 (а); Коршунов, Богуславский, 2022].

На основании вышеупомянутых литологических признаков, изученные отложения можно отнести к различным отложениям речной системы. Каолинитовые линзы с гнездообразными включениями органического вещества отвечают старичным зонам.
Глинистые пески с переменным количеством глинистого материала накапливались в пойменных условиях. Наиболее чистые песчаные разности отложений соответствуют русловым или прибрежным условиям осадконакопления, что дополнительно подтверждается тонкой горизонтальной слоистостью

4.2 Возможные источники обломочного каолинита и механизмы образования аутигенного каолинита в линзах Шулеповского месторождения

Дж. Милло показал, что каолинит образуется в условиях теплого гумидного климата; в результате гипергенного разрушения и при активном дренаже пород, способствующем способны выносу большинства катионов. слюлы переходить в каолинит, характеризующийся относительно простым химическим составом [Милло, 1968]. Д.Д. Котельниковым было показано, что слюды в гумидном климате при гидролизе переходят в смектит и вермикулит, а при продолжении процесса гидролиза, они переходят в каолинит, иногда в смеси с галлуазитом [Котельников, Зинчук, 2008]. Новообразование вермикул каолинита в условиях теплого гумидного климата происходит в кислой среде [Милло, 1968; Вассоевич и др., 1983]. Хотя роль биогенных, в частности, бактериальных процессов в разложении неустойчивых минералов и образовании каолинита в гумидном климате высока [Keller, 1953; Бортников и др., 2016], содержание Сорг в исследованных каолинитовых линзах слишком низкое для того, чтобы считать биогенные процессы превалирующими. Однако, следует отметить, что в жарком гумидном климате при интенсивном гидролизе органический материал может не сохраняться вследствие его интенсивного окисления [Chamley, 1989].

Наиболее важными для понимания генезиса Шулеповского месторождения являются вопросы, связанные с источником обогащенного каолинитом обломочного материала и механизмами образования каолинита. В производственных отчетах предлагается концепция образования мономинеральных каолинитовых линз в результате переотложения обогащенных каолинитом верхних зон бобриковской свиты нижнего карбона. Однако в породах бобриковского горизонта отсутствуют скопления чистых каолинитов. Существенная разница морфологических, минеральных и геологоструктурных особенностей отложений Шулеповского месторождения и пород бобриковской свиты исключает возможность переотложения бобриковских каолинитовых глин.

В пределах Воронежской антеклизы в позднедевонское время происходил размыв девонской коры выветривания, формировавшейся на обширной территории юга Воронежской области, севера Ростовской и частично северо-восточной части

Волгоградской области. Процесс перемыва материала кор выветривания реками привел к верхнедевонской мамонской формированию толщи (D_3mm) , которая широко распространена и ее обнажения повсеместно отмечаются в пределах Воронежской антеклизы. Отложения мамонской толщи представлены кварцевыми песками, глинистыми каолинитовыми песками, песчаниками и линзами каолинитовых глин, которые отнесены к аллювиальным и не расчлененным пролювиально-делювиальным фациям [Савко и др., 2018]. Позднее, в аптское время, эти глинистые отложения в результате активного размыва реками были переотложены значительно севернее. В депрессивных формах рельефа дна рек откладывался наиболее тонкозернистый обломочный материал, и накапливались донные отложения, обогащенные каолинитом. За береговым валом, в старицах, во время паводков также откладывался преимущественно глинистый материал. В местах окончательной аккумуляции, главным образом в заболоченных участках при участии бактериальных процессов и воздействии органических кислот происходило разрушение прочих силикатов и перекристаллизация обломочного каолинита. Огнеупорные глины Латненского месторождения, образованного в результате переотложения каолинита верхнедевонской мамонской толщи в аптское время и его перекристаллизации, содержат значительное количество других глинистых, а также не глинистых минералов (в добываемой глине содержания каолинита не превышает 80-85% [Бортников и др., 2013, 2016]).

Такую модель можно в первом приближении распространить и на Шулеповское месторождение. Однако могла ли она быть реализована на исследуемой территории в аптское время?

Как было показано выше (см. гл. 3.2.1), в пределы территории Шулеповского месторождения, в момент накопления каолиноносной глинисто-песчаной толщи, происходил постоянный привнос обломочного каолинита. В старичных озерах во время паводков отлагался наиболее тонкодисперсный каолинит и происходила его перекристаллизация. В результате химической деградации слюд и минералов группы смектита в застойных водных условиях при низких pH среды формировались аутигенный каолинит с галлуазитом и смешанослойный смектит-вермикулит. Следы разрушения зерен плагиоклаза, которые мы наблюдали в шлифах, подтверждают эти процессы, так как характерны для кислых условий [Зинчук, 2015]. В шлифах видно, что внутренняя зона в обломочных зернах плагиоклазов замещена гидрослюдами (иллитом), а по краям они обрастают каолинитом.

Вопрос о вероятных источниках сноса обогащенного каолинитом тонкодисперсного терригенного материала в это время остается открытым. По мнению А.Д. Савко и его коллег

[2018], в меловое время происходил интенсивный размыв девонской мамонской толщи водотоками, которые имели северное направление. Южнее территории Шулеповского месторождения, в южной части Липецкой области, повышенное содержание каолинита в распространенных здесь континентальных отложениях отмечается на протяжении всего сантона [Дмитриев, 2002], однако, в перекрывающих породах содержание каолинита уменьшается. Как было показано выше, Шулеповское месторождение, скорее всего, формировалось в плиоценовое время, а меловые отложения на данной территории представлены в основном однородными песками и алевролитами сасовской и волгушинской свит, в которых полностью отсутствует каолинит [Герасимов, 1971; Кузьмин и др., 2015]. В неогеновое время уже существовала крупная речная система Палеодона, а значит вероятный источник материала следует искать севернее Шулеповского месторождения. В пределах Милославского района известны насыщенные каолинитом нижнекарбоновые отложения – липкинская (C₁*lp*) и бобриковская (C₁*bb*) свиты. Гипсометрический уровень кровли бобриковского горизонта рядом с г. Скопин находятся на уровне 150 м и перекрывается он неоген-четвертичными отложениями [Карась и др., 2017; Викентьев, Кайлачаков, 2020]. Поверхность Шулеповского месторождения находится на высотной отметке 200–205 м, а самая нижняя каолинитовая линза залегает на высоте 185 м от уровня моря.

В северных регионах России известны более молодые источники каолинита – палеогеновые коры выветривания каолинитового типа, развитые по магматическим породам Федорова-Панского массива [Евзеров, 2019]. Эти коры выветривания перекрываются четвертичными моренами (неогеновые отложения в пределах описываемой территории отсутствуют). Помимо них, известны коры выветривания с повышенным содержанием каолинита на территории Хибин, которые не перекрываются вышележащими неогеновыми отложениями [Карпов и др., 2019]. Подобный материал мог размываться и переноситься в пределы Шулеповского месторождения, где, попадая в застойные водные условия, привнесенный каолинит перекристаллизовывался, а слюды и смектит разрушались с последующим образованием аутигенных каолинита и галлуазита.

Одним из возможных источников материала, необходимого для формирования аутигенного каолинита, наряду с терригенным каолинитом, могут служить продукты перемыва измененных эпигенетическими процессами палеозойских карбонатных пород. В части Рязанской области широко развиты южной известняки девонского И каменноугольного возраста [Урусбиева, Боеслав, 1963], их выходы прослеживаются в Дон, севернее исследуемой территории. Сообщается верховьях p. а также

о многочисленных находках аутигенных калиевых полевых шпатов (санидинов) в карбонатных и терригенных породах карбона центральной и южной частей Московской синеклизы (самым южный разрез, изученный коллективом авторов располагается у пос. Михайлов, Рязанская область), в некоторых случаях до 10 об.% в пробе [Яшунский и др., 2020. Санидин формируется при участии засоленных растворов, насыщенных калием, на ранних стадиях диагенеза. Ю.В. Яшунский с коллегами показали, что размерность кристаллов новообразованных полевых шпатов до 0.1 мм. При размыве таких пород и последующей транспортировке материала, калиевой полевой шпат мог перетираться и оказаться в тонкой фракции. В работах И.А. Новикова [2011] показано, что, по крайней мере, в пределах Московской области карбонатные породы сильно эродированы, а известняковые толщи подвергались активному выветриванию в батское время. Продукты размыва карбонатов, содержащих полевые шпаты, могли быть отложены позже вместе с глинистыми частичками в старичных озерах. Калиевый полевой шпат является неустойчивым в приповерхностных агрессивных химических условиях, и при низких pH его разрушение может привести к образованию аутигенного каолинита.

4.3 Выводы

В результате литологических наблюдений были определены текстурно-структурные особенности отложений каолиноносной толщи Шулеповского месторождения характерные для континентальных гидродинамически спокойных условий, вплоть до условий застойных или полузастойных водоемов. Строение разрезов Шулеповского месторождения и литолого-фациальные особенности отложений (структурно-текстурные, гранулометрические и минералого-геохимические) позволяют относить их к пойменным и старичным условиям осадконакопления.

В пределах каолиноносной толщи Шулеповского месторождения определены практически мономинеральные линзы аутигенного каолинита, микротекстура которых позволяет интерпретировать их накопление в периодически затапливаемых старичных водоемах. По всему разрезу глинисто-песчаных вмещающих отложений в глинистой фракции определено повышенное фоновое содержание каолинита. На основании такого повышенного содержания во вмещающих породах делается вывод о постоянном его привносе в пределы Шулеповского месторождения.

На основании вышеперечисленных факторов предлагается модель формирования высокаолинитовых линз Шулеповского месторождения (см. рис. 45).

1. Меандр реки сформировал промоину, старое русло изолировалось от основного потока реки с образованием старицы. Во время паводков происходило поступление тонкодисперсного обломочного материла в сформировавшийся старичный водоем. В результате разложения накопленного в осадке органического вещества, в условиях слабой проточности, pH воды изолированного старичного водоема постепенно понижался.

2. Значительная часть тонкодисперсного материала, поступающего в старицу, была представлена каолинитом, отдельные чешуйки каолинита послужили впоследствии (уже при образовании аутигенного каолинита) центрами кристаллизации. Помимо обломочного каолинита, в глинистой фракции, вероятно, содержались смектиты и слюды, а также обломки калиевых полевых шпатов и плагиоклазов, которые также могли разрушаться в кислой среде старичного водоема с образованием аутигенного каолинита. Источником обломочного каолинита являлся, вероятно, материал размываемых палеогеновых кор выветривания.

3. Перекристаллизация аллотигенного обломочного каолинита происходила в спокойных условиях в замкнутом или полузамкнутом водоеме при периодическом поступлении в него новых порций тонкого глинистого материала. Можно предполагать, что

процесс перекристаллизации был довольно интенсивным за счет влияния низких значений pH. Это приводило к формированию микрослоистых агрегатов каолинита. Смектит, вероятно, разрушался по пути, описанному Д.Д. Котельниковым [2008] и переходил в каолинит с галлуазитом через вермикулит. Свидетельством подобного разрушения являются новообразованные кристаллы галлуазита на поверхности пленочных агрегатов каолинита, а также наличие смешанослойного смектит-вермикулита в линзах Шулеповского месторождения.

4. Вышеописанная модель реализовалась при периодическом отделении меандров от основного русла реки и повторялась во время формировании всех четырех каолинитовых линз изученного месторождения.



Рис. 45. Модель формирования Шулеповского месторождения.

а – меандрирующее русло реки; б – отделение меандра; в – заболачивание отдельных участков русла реки, русло отходит дальше; г – изменение положения русла реки, понижения уровня воды 1 –русло реки, в изгибе интенсивная боковая эрозия; 2 – перенос тонкодисперсного материала из русла реки в сформировавшуюся старицу во время паводков; 3 – начало заболачивания старицы; накопление в ее пределах тонкого терригенного материала, обогащенного каолинитом. 4 – возникновение застойного болота в пределах бывшей старицы, частичное разрушение и перекристаллизация обломочного материала в условиях химически агрессивной (кислой) среды, формирование аутигенного каолинита.

Условные обозначения: 1 – берег (суша), 2 – зона развития паводка, 3 – заболоченные участки, 4 – зона развитых паводковых отложений, 5 – пойменные отложения, 6 – аллювиальные отложения более ранних этапов развития речной системы, 7 – перекристаллизованный глинистый материал; 8 – меловые отложения, подстилающие неоген, 9 – направление развития боковой эрозии в плане, 10 – зона накопления тонкого перенесенного материала, 11 – основной уровень воды, 12 – уровень воды при паводке.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полевые геологические наблюдения и литолого-петрографические исследования отложений, вскрывающихся в пяти разрезах и четырех скважинах (см. рис. 9-11), позволили детально охарактеризовать каолиноносную глинисто-песчаную толщу Шулеповского месторождения (Милославский район Рязанской области). В результате проведенных полевых и лабораторных работ составлен сводный разрез месторождения, а также выяснены условия залегания и морфологические особенности каолинитовых линз. Литолого-фациальные особенности отложений (структурно-текстурные, гранулометрические и минералого-геохимические) позволили отнести их к пойменным и старичным фациям.

Детальный анализ строения и литологических особенностей каолиноносной глинисто-песчаной толщи Шулеповского месторождения и сравнение с разновозрастными отложениями, распространенными в южной части Рязанской области, позволили выявить наиболее близкое сходство с неогеновой усманской свитой по целому ряду признаков:

- 1. Структурно-текстурные особенности;
- 2. Гранулометрическая характеристика;
- 3. Присутствие каолинитовых прослоев с характерными корочками оксидов и гидроксидов железа и алюминия в основании;
- 4. Отсутствие палеонтологических остатков;
- 5. Близкий гипсометрический уровень выходов каолинитовых глин.

Таким образом, показана ошибочность предыдущей оценки возраста образования Шулеповского месторождения, а новые данные позволили отнести месторождение к плиоценовой усманской свите. Такая оценка не противоречит данным Государственной геологической карты масштаба 1:200 000 (Лист N-37-XXII), на которой, помимо аптских отложений, показаны многочисленные мелкие зоны распространения усманской свиты в непосредственной близости (в радиусе 3–10 км) от Шулеповского месторождения.

В результате проведенных прецизионных аналитических исследований выяснен минеральный состав каолинитовых глин и вмещающих отложений, установлены морфологические особенности кристаллов каолинита и изучен их химический состав (методом определения в отдельных точках), а также определены содержание высокоупорядоченной НОК-фазы в каолините и наличие структурного железа в его составе.

Определен минеральный состав каолинитовых линз: каолинит (95%), смешанослойный смектит-вермикулит (2%), галлуазит (2%), тонкодисперсный кварц (1%); глинистой фракции вмещающих отложений: каолинит (50%), смектит (до 40%), слюда (5%) и тонкодисперсный кварц (5%). Исследования методом оптической спектроскопии в диапазоне УФ-ближний ИК показали, что фланговые зоны каолинитовых линз содержат гетит.

Благодаря методу ИК-Фурье спектроскопии удалось определить содержание высокоупорядоченной фазы в каолините (13–18 мас.%), а также оценить содержание структурного железа.

В результате проведенных исследований методами рентгено-флуоресцентного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой выяснен химический состав и содержания редких, рассеянных и редкоземельных элементов в каолинитовых глинах И образцах вмещающих глинисто-песчаных отложений. Установлены закономерности изменения химического состава по разрезу, а также различия в содержаниях РЗЭ в каолинитовых глинах и вмещающих породах. Рентгенофлуоресцентный анализ позволил уточнить химический состав каолинита и рассчитать на основании полученных результатов отношение Si/Al, Al/Ti, а также CIA и ICV индексы. По литохимическим данным выяснено, что каолинитовые линзы вблизи подошвы и кровли обогащены кварцем. Формирование глинисто-песчаной каолиноносной толщи, скорее всего, происходило при гумидном климате, а материал конечной аккумуляции является сильно преобразованным (?).

Спайдер-диаграммы распределения РЗЭ являются характерными для «глин платформы», однако наблюдается значительная положительная иттриевая аномалия. Результаты анализа данных ICP-MS косвенно подтверждают полученные литохимическим методом показатели, характерные для гумидного климата, а также указывают на многократные циклы переотложения терригенного материала, поступавшего на территорию современного контура Шулеповского месторождения. Первичным источником этого материала, вероятно, являлись магматические породы кислого ряда, насыщенные плагиоклазами, на что указывает положительная европиевая аномалия.

Проведенные исследования позволили разделить материал каолинитовых линз на терригенный и аутигенный. Кварц, циркон, анатаз, редкоземельные фосфаты (монацит и ксенотим) – первичные обломочные минералы. Зерна кварца различаются по степени окатанности; анатаз демонстрирует следы растворения и представлен обломками неправильной формы. Монацит и ксенотим так же, как и анатаз, обнаружены в виде

обломков неправильной формы разной степени окатанности. Аутигенный материал представлен каолинитом и галлуазитом, которые отличаются от привнесённого обломочного материала характерными новообразованных для минералов морфологическими особенностями: правильные гексагональные формы отдельных кристаллитов каолинита, плёнки и вермикулы каолинита, а также удлинённые трубчатые кристаллы галлуазита. Для отложений всех изученных разрезов Шулеповского может месторождения характерно повышенное содержание каолинита. Это свидетельствовать о том, что каолинит привносился на территорию уже в составе обломочной фракции, т.е. первоначально накапливался терригенный глинистый материал, с повышенным содержанием каолинита и смектита. При возникновении благоприятных условий начинался процесс активной перекристаллизации накопленного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Ананьева С. И., Бирюкова Е.В., Водорезов А.В., и др. Природа Рязанской области. Рязань: Ряз. гос. ун-т. им. С.А. Есенина, 2019. 286 с.

Афонина Г.А., *Леонов В.Г.* Исследования химико-минералогического состава и спекаемости глин Шулеповского месторождения // Изв. ТулГУ. 2014. № 1. С. 89–98.

Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 133 с.;

Берхин С.И., Викулова Н.Ф., Звягин Б.Б и др. Принципы изучения тонкодисперсных

минералов / Методы изучения осадочных пород. Том 1. Под ред. Н.М. Страхова. М.:

Государственное научно-техническое издательство, 1957. 380-457 с.

Борисов Д.Г., Де Вегер В., Иванова Е.В. и др. Полевые геохимические и минералогические исследования миоценовых отложений в контуритовом канале на севере Марокко // Океанология. 2020. Т.60. №1. С. 162–164.

Бортников Н. С., Минеева А.Д., Савко А.Д., и др. История каолинита в коре выветривания и связанных с ней месторождений глин по данным ЭПР // Доклады Академии наук. 2010. № 2 (433). С. 227–230.

Бортников Н.С., Новиков В.М., Савко А.Д. и др. Структурно-морфологические особенности каолинита различных стадий литогенеза глинистых пород (на примере Воронежской антеклизы) // Литология и полез. ископаемые. 2013. № 5. С. 426–440. Бортников Н.С., Савко А.Д., Новиков А.М. и др. Латненское месторождение огнеупорных глин (Центральная Россия) // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 6. С. 487–500. Вассоевич В. Л., Логвиненко Н. В., Марченко В. И. Справочник по литологии. М.: Недра, 1983. 509 с.

Викентьев И. В., Кайлачаков П. Э. Уникальное месторождение рения в угленосных песках карбона Русской плиты. Сообщение 1. геологическое строение // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 3. С. 209–226.

Викулова М.Ф., Бурков Ю.К., Македонов А.В. Фациальные типы глинистых пород (и их первичные литологические особенности). Л.: Недра, 1973. 288 с.

Виноградов А.П. Атлас литолого-палеогеографических карт Русской платформы и ее геосинклинального обрамления. часть 2. М.: Гос-ое научно-техническое изд. литературы по геологии и охране недр, 1961. 104 с.

Герасимов П.А. Меловая система / Геология СССР т.4 под ред. Сидоренко А.В. М.: Недра, 1971. С. 458–489.

Горбачев Б.Ф., Васянов Г.П., Красникова Е.В. Каолины Орского Зауралья - сырьевая база для формирования в приволжском федеральном округе специализированного горно-

промышленного комплекса // Научно-технический журнал ГЕОРЕСУРСЫ. 2015. Т. 63. № 1. С. 25–32.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (новая серия). Лист N-37, (38) Москва. Объяснительная записка. – СПб., 1999. – 344 с.

Грищенко М.Н. К палеогеографии бассейна Дона в неогене и четвертичном периоде / Материалы по четвертичному периоду СССР. Вып. З. М. 1952. С. 145–157.

Дмитриев Д. А. Глинистые минералы в кремнистых породах сантонского яруса северозапада Воронежской и смежных с ней областей // Вестник ВГУ. 2002. № 2. С. 40–45.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. 176 с. *Дриц В.А., Сахаров Б.А.* Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.

Евзеров В. Я. Коры выветривания и приуроченные к ним полезные ископаемые Карело-Кольского региона // Вестник ВГУ. 2019. № 3. С. 45–54.

Зинчук Н.Н. Особенности гипергенного изменения кимберлитов и проблема поисков коренных месторождений алмазов статья 1. Коры выветривания на кимберлитах Сибирской и Восточно-Европейской платформ // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2015. Т. 90. № 5. С. 79–88.

Иванов Д.А. Литология и условия образования титан-циркониевых россыпей на примере Унечской и Скопинской рудных зон. Автореферат диссертации канд. геол.-минерал. Наук. В.: ВГУ, 1998. 24 с.

Иевлеев Л.В. Отчет о геологоразведочных работах на Шулеповском месторождении огнеупорных глин на поисково-ревизионных работах на огнеупорные глины и бокситы в южной части Рязанской области за 1969, 1970 и 1972 годы. Кораблино, 1972.

Иосифова Ю.И. Палеогеновая и неогеновая система / Геология СССР т.4 под ред. Сидоренко А.В. М.: Недра, 1971. С. 458–489.

Иосифова Ю.И. Сопоставление миоцена Окско-Донской равнины с одновозрастными отложениями смежных регионов / Миоцен Окско-Донской равнины. М.: Недра, 1977. С. 212–226.

Иосифова Ю.И. Центр Русской равнины (и сопредельные районы). Неоген / Изменение климата и ландшафтов за последние 65 миллионов лет (кайнозой: от палеоцена до голоцена). М.: ГЕОС, 1999. С. 50–54.

Карась С. А., Кременецкий А. А., Орлов С. Ю. и др. Новый геолого-промышленный тип гидрогенных месторождений рения // Разведка и охрана недр. 2017. № 8. С. 20–26.

Карпов С.М., Лялина Л.М., Жиров Д.В., и др. Линейная зона каолиновой коры выветривания г. Вудъявчорр (Хибины): первые результаты // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 225–260.

Киселев Д.Н., Рогов М.А. Зоны, подзоны и биогоризонты верхнего келловея и нижнего оксфорда Европейской России / Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии. Под ред. В.А. Захаров. М.: Наука, 2005. С. 128–134.

Козыренко Т.Ф., Жузе А.П., Козлова О.Г. Диатомовая флора миоценовых отложений Окско-Донской равнины / Миоцен Окско-Донской равнины. Под ред. С.М. Шика и В.П. Гричука. М.: Недра, 1977. 248 с.

Коростелов В.А. Огнеупорная глина Шулеповского месторождения // Новые Огнеупоры. 2006. № 1. С. 22–26.

Корчуганова Н.И., Соколов С.А., Загубный Д.Г. Геологическое строение и современная структура Окско-Донского прогиба // Известия Высших Учебных Заведений. 2012. №1. С. 3–10.

Коршунов Д.М., Богуславский М.А. Минералого-геохимические особенности, генезис и возраст огнеупорных глин Шулеповского месторождения (Рязанская область, центральная часть Европейской России) // Литология и полез. ископаемые. 2022. №1. С. 85–102. Коршунов Д.М., Богуславский М.А. Минеральный состав и морфологические особенности каолинита керамических глин Шулеповского месторождения (Рязанская область, центральная часть Европейской России) // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 2. С. 184–190.

Коршунов Д.М., Богуславский М.А. Электронно-микроскопическое изучение минералогии огнеупорных глин Шулеповского месторождения / Всероссийская конференция с международным участием «Ломоносовские чтения». 2020. Москва. 15–24 июля. Коршунов Д.М., Богуславский М.А. Возможные пути формирования Шулеповского месторождения / Всероссийская конференция с международным участием «Ломоносовские чтения». 2021. Москва. 23–29 апреля.

Коршунов Д.М., Вильданов Д.И. Вероятный возраст Шулеповского месторождения и проблемы его определения / Молодёжная конференция «Ломоносов». 2021. Москва. 12–23 апреля.

Коршунов Д.М., Самсонов А.А., Богуславский М.А. и др. Применение портативных LIBS и XRF анализаторов SciAps для полевой геохимии / 17-й горно-геологический форум «MINEX». 2021. Москва. 5–7 октября.

Коршунов Д.М., Сахаров Б.А., Звягина Б.Б. Определение степени дефектности каолинитов Шулеповского месторождения методами моделирования рентгеновских дифракционных

картин и разложения ИК спектров / XII-я всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». 2021. Черноголовка. 25– 26 октября.

Котельников Б.Н. Реконструкция генезиса песков Л.: Издательство Ленинградского Университета, 1989. 132 с.

Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. М.: Недра, 1986. 247 с.

Котельников Д.Д., Зинчук Н.Н. Сравнительный анализ эволюции глинистых минералов в условиях гумидного и аридного литогинеза // Геология и Геофизика. 2008. № 10 (49). С. 965–977.

Кривцов В.А., Комаров М.М. Дробное геоморфологическое районирование территории Рязанской области // Вестник РГУ им. С. А. Есенина. 2011. №2 (31). С. 93–109.

Кудряшова Л.К. Гранулометрический анализ как основной метод обоснования условий формирования пластов-коллекторов ЮК₂₋₅ ЕМ-Еговской площади (Западная Сибирь) // Известия ТПУ. 2015. № 10 (326). С. 143–149.

Кузьмин А.Н., Кириков В.П., Лукьянова Н.В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Центрально-Европейская. Лист N-37 – Москва. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015. С. 464.

Маслов А.В., Мельничук О.Ю., Мизенс Г.А. и др. Реконструкция состава пород питающих провинций. Статья 2. Лито- и изотопно-геохимические подходы и методы // Литосфера. 2020. № 1 (20). С. 40–62.

Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З. Литологические, литохимические и геохимические индикаторы палеоклимата (на примере рифея Южного Урала) // Литология и полез. ископаемые. 2003. №5. С. 502–525.

Масленников В.П. Закономерности изменения состава и строения угленосной толщи южного крыла Подмосковного бассейна: Автореферат диссертации канд. геол.- минерал. наук. М.: МГУ, 1981. 16 с.

Махлина М.Х., Вдовенко М.В., Алексеев А.С. и др. Нижний карбон Московской синеклизы и Воронежской антеклизы. М.: Наука, 1993. 221 с.

Махлина М.Х., Родионова Г.Д., Умнова В.Т. и др. О пограничных отложениях девона и карбона центральных областей Русской платформы / Граница девона и карбона на территории СССР. Минск: Наука и техника, 1988. С. 78–86.

Мигдисов А.А. О соотношении титана и алюминия в осадочных породах // Геохимия. 1960. № 2. С. 149–-163.

Милло Ж. Геология глин (выветривание, седиментология, геохимия) / Под ред. А.Г. Коссовской. Л.: Недра, 1968. 361 с.

Никитин П.А. Плиоценовые и четвертичные флоры Воронежской области. М.: изд. АН СССР, 1957. 206 с.

Новиков И.А. Батские коры выветривания Московской области. М.: Реал Тайм, 2011. 56 с. *Олферьев А.Г.* Новые данные о геологическом строении нижнемеловых отложений Подмосковья. Геология и полезные ископаемые центральных районов Восточно-Европейской платформы. М.: Наука, 1986. С. 44–55.

Олферьев А.Г. Стратиграфические подразделения нижнемеловых отложений Подмосковья. Статья 1. Берриас–готерив // Бюлл. МОИП. Отд. геол., 2013. Т. 88. № 2. 2013. С. 79–88.

Олферьев А.Г. Стратиграфические подразделения юрских отложений Подмосковья // Бюлл. МОИП. Отд. геол., 2012. Т. 87, № 4. С. 32–55.

Олферьев А.Г. Стратиграфические подразделения нижнего мела Подмосковья. Статья 2. Баррем-альб // Бюлл. МОИП. Отд. геол., 2013. Т. 88. № 3. С. 37–47.

Осипов В.И. Соколов В.Н. Глины и их свойства. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.

Ратеев М.А. Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах // Труды ГИН АН СССР. 1964. № 112. 272 с.

Рейнек Г.Э., Сингх И.Б. Обстановки терригенных осадконакоплений. М.: Недра, 1981. 439 с.

Ремезова Е.А., Кузьманенко И.Л. Модели распределения каолинов Глуховецкого месторождения (Украина) по качественным показателям // Научно-технический журнал ГЕОРЕСУРСЫ. 2013. Т. 5. № 55. С. 16–18.

Решение Межведомственного регионального стратиграфического совещания по среднему и верхнему палеозою Русской платформы (Ленинград, 1988). Каменноугольная система / Под ред. А.Х. Кагарманов, Л.М. Донакова. Л, 1990. 95 с.

Распоряжение правительства от 22 декабря 2018 года №2914-р. 2018. 33 с.

Родионова Г.Д., Умнова В.Т., Кононова Л.И. и др. Девон Воронежской антеклизы и Московской синеклизы. М.: наука, 1995. 265 с.

Савко А.Д., Мануковский С.В., Крайнов А.В., и др. Вторичные Каолиниты Девона Воронежской Антеклизы // Вестник ВГУ. 2018. № 1. С. 20–28.

Слукин А.Д. Бортников Н.С., Жухлистов А.П., и др. Микроморфология и генетические взаимоотношения главных гиппергенных минералов бокситоносных латеритных профилей (по результатам электронно-микроскопического изучения) // Новые данные о минералах. 2015. № 50. С. 50–61.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т.2. М.: Изд-во Академии Наук СССР, 1960. 576 с.

Тихомиров С.В. Этапы осадконакопления девона Русской платформы и общие вопросы развития и строения стратисферы. М.: Недра, 1995. 445 с.

Урусбиева Ф.И., Бреслав С.Л. Государственная геологическая карта СССР. Масштаб 1:200000. Серия Московская. Лист N-37-XXII. Объяснительная записка. М.: Недра, 1963. 60 с.

Утехин Д.Н. Государственная геологическая карта СССР масштаба 1:1 000 000. Лист N-37 (Москва). Госгеолтехиздат, 1956.

Утехин Д.Н., Сорская Л.С. Девонская система // Геология СССР т.4 / ред. Сидоренко А.В. М.: Недра, 1971. С. 121–188.

Фролов В.Т. Методика лабораторных исследований шлифов. М.: МГУ, 1964. 310 с. Фурсикова И.В. Стратиграфия неогеновых отложении северной части Окско-Донской равнины, Мещерской низменности и прилегающих территорий. Диссертация М. МГУ.

1984. 243 c.

Холмовой Г.В. О развитии плиоценовой и раннеплейстоценовой гидросети в бассейне верхнего Дона // Бюллетень Комиссии по Изучению Четвертичного Периода. 1974. № 42. С. 89–98.

Холмовой Н.В. Строение плиоценовых свит Окско-Донской низменности и сопоставление их с плиоценом смежных регионов // Некоторые вопросы стратиграфии осадочного чехла Воронежской антеклизы / Под ред. Кириллова Г.В. В: ВГУ, 1975. 168 с.

Шатров В.А., Войцеховский Г.В., Зеленская А.Н. Особенности распределения

редкоземельных элементов и элементов-примесей в железистых кварцитах, корах

выветривания и осадочных железных рудах // ВЕСТНИК ВГУ. 2001. № 12. С. 70–79.

Швецов М.С. История Московского каменноугольного бассейна в динантскую эпоху /

Тр. моск. геол.-развед. ин-та. 1938. Т. 12. С. 3-107.

Шеховцова А.М. Геологическое изучение (поиски и оценка) огнеупорных глин на участке недр «Шулеповское месторождение (Линза №2)» в Милославском районе Рязанской области. Санкт-Петербург. 2019.

Шик С.М. Стратиграфическая схема четвертичных отложений центральных районов Европейской части СССР // Материалы по геологии и полезным ископаемых центральных районов Европейской части СССР. № 65. 2004. С.102–114.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.

Яшунский Ю.В., Новикова С.А., Голубев В.К. и др. Аутигенный санидин как минеральный индикатор гравитационно-рассольного катагенеза в отложениях карбона южного крыла Московской синеклизы // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 3. С. 227–242. *Аparicio P., Galan E.* Mineralogical Interference on Kaolinite Crystallinity Index Measurements

// Clays and Clay Minerals. 1999. V. 47. № 1. P. 12–27.

Bailey S.W. Polytypism of 1:1 layer silicates / Hydrous Phyllosilicates editor Bailey S.W. Virginia: Mineralogical Society of America, 1988. P. 9–27.

Bailey S.W. Polymorphism of the kaolinite minerals // American Mineralogist. 1963. №. 48. P. 1196–1209.

Baioumy H. M., Gilg H. A., Taubald H. Mineralogy and Geochemistry of the Sedimentary Kaolin Deposits from Sinai, Egypt: Implications for Control by the Source Rocks // Clays and Clay Minerals. 2012. № 6 (60). P. 633–654.

Baldridge A.M., Hook S.J., Grove C.I. et al. The ASTER Spectral Library Version 2.0 // Remote Sensing of Environment. 2009. V. 113. P. 711–715.

Bish D.L., Dreele R.B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite // Clays and Clay Minerals. 1989. №. 37. P. 289–296.

Bookin A.S., Drits V.A., Plancon A., et all. Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features // Clays and Clay Minerals. 1989. №. 37. P. 297–307.

Braccialli L., Marroni M., Pandolfi L., Rocchi S. Geochemistry and petrography of Western Tethys Cretaceous sedimentary covers (Corsica and Northern Apennines): from source areas to configuration of margins / Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry. Editors Arribas J., Critelli S., Johnsson M.J. Verginia: Geological Social America. 2007. V. 420. P. 73–93.

Brindley G.W., Kao C.C., Harrison J.L., et al. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites // Clays and Clay Minerals. 1986. №. 34. P. 239–249. *Bristow C. M.* The Genesis of the China Clays of South-West England - A Multistage Story // Clay Minerals Society. 1993. V. 1. P. 171-203.

Chamley H. Clay Sedimentology. Berlin, Heidelberg: Springer, 1989. 623 p.

Crowley J. K., Vergo N. Near-infrared Reflectance Spectra of Mixtures of Kaolin-group

Minerals: Use in Clay Mineral Studies // Clays and Clay Minerals. 1988. V. 36 (4). P. 310–316.

Cullers R.L. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo // Chemical. Geology. 2002. V. 191(4). P. 305–327.

Drits V.A., Tchoubar C. X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 1990. 371 p. *Drits V.A., Zviagina B.B., Sakharov B.A. et al.* New Insight into the Relationships Between Structural and FTIR Spectroscopic Features of Kaolinites // Clays Clay Minerals. 2021. V. 69. P. 366–388.

Floyd P.A., Leveridge B.E. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones // Geological Society. 1987. V. 144 (4). P. 531-542.

Gonçalves Í. G., Petter C. O., Machado J. L. Quantification of Hematite and Goethite Concentrations in Kaolin Using Diffuse Reflectance Spectroscopy: A New Approach to Kubelka-Munk Theory // Clays and Clay Minerals. 2012. V 5 (60). P. 473–483.

Hanson R. F. Genesis of Refractory Clay Near Guanajuato, Mexico // Clays and Clay Minerals. 1966. № 1 (14). P. 259–267.

Hinckley D.N. Variability in "Crystallinity" Values Among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina // Clays and Clay Minerals. 1962. № 1(11). P. 229–235. *Keller W. D.* Flint Clay and a Flint-Clay Facies // Clays and Clay Minerals. 1968. V.16. № 2. P. 113–128.

Keller W.D. The Origin of Missouri Fire Clays // Clays and Clay Minerals. 1953. V. 2. № 1. P. 7–46.

Kitagawa R., Köster H. M. Genesis of the Tirschenreuth kaolin deposit in Germany compared with the Kohdachi kaolin deposit in Japan // Clay Minerals. 1991. № 1 (26). P. 61–79. *Kogure T.* Stacking disorder in kaolinite revealed by HRTEM: a review // Clay Science. 2011. V. 15. P. 3–11.

Kogure T., Inoue A. Determination of defect structures in kaolin minerals by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) // American Mineralogist. 2005. №. 90. P. 85–89. *Madejova J., Gates W.P., Petit S.* IR Spectra of Clay Minerals / Infrared and Raman spectroscopies of clay minerals editor Gates W. P. Cambridge: Elsevier, 2017. P. 107–149. *McLennan S.M., Hemming S.R., McDaniel D.K., et al.* Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. Processes controlling the composition of clastic sediments (Eds M.J. Johnsson, A. Basu). Geological Society of America. Special Paper. 1993. V. 284. P. 21–40.

Millot G. Géologie des argiles (alternations, sedimentologie, géochimie). Masson, 1964. № 552. 499 p.

Murray H.H. Structural variation of some kaolinites in relation to dehydroxylated halloysite // American Mineralogist. 1954. №. 39. P. 97–108.

Ndlovu B., Farrokhpay S., Forbes E. et al. Characterization of Kaolinite Colloidal and Flow Behavior Using Crystallinity Measurement // Powder Technology. 2015. V. 269. P. 505–512.

Nesbitt H.W., Young G.M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of Iutites // Nature. 1982. V. 299. P. 715-717.

Oyebanjo O. M., Ekosse G. E., Odiyo J. O. Mineral Constituents and Kaolinite Crystallinity of the <2 mm Fraction of Cretaceous-Paleogene/Neogene Kaolins from Eastern Dahomey and Niger Delta Basins, Nigeria // Open Geosciences 2018. № 10 (1). P. 157–166.

Plancon A. Zakharie C. An expert system for the structural characterization of kaolinites // Clay Minerals. 1990. №. 25. P. 249–260.

Plancon A., Tchoubar C. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction- II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites // Clays and Clay Minerals. 1977. №. 25. P. 436–450.

Sakharov B. A., Drits V.A., McCarty D. K., et al. Modeling Powder X-Ray Diffraction Patterns of the Clay Minerals Society Kaolinite Standards: Kga-1, Kga-1b, and Kga-2 // Clays and Clay Minerals. 2016. № 3 (64). P. 314–333.

Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L. et al. Determination of Illite-Smectite Structures Using Multispecimen X-ray Diffraction Profile Fitting // Clays and Clay Minerals. 1999. V. 47. P. 555–566.

Sakharov B.A., Lanson B. X-ray identification of mixed-layer structures. Modelling of diffraction effects / Handbook of Clay Science. Techniques and Applications, 2nd edition. editors Bergaya F., Lagaly G. Boston: Elsevier, 2013. P. 51–135.

Santos A. E. de A., Rossetti D. de F. Origin of the Rio Capim Kaolin based on optical (petrographic and SEM) data // Journal of South American Earth Sciences. 2008. № 3 (26).
P. 329–341.

Silva M. S. E., Lages A. S., Santana G. P. Physical and chemical study of lattice kaolinites and their interaction with orthophosphate // Anais da Academia Brasileira de Ciências. 2017. № 3 (89). P. 1391–1401.

Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: Its composition and evolution. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.

USGS: Clays report // Mineral Commodities Summary 2020.

https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-clays.pdf.

Weaver C. E. The Nature of TiO2 in Kaolinite // Clays and Clay Minerals. 1976. № 5 (24). P. 215–218.

Wilson I. R. Kaolin and halloysite deposits of China // Clay Minerals. 2004. № 1 (39). P. 1–15. Wilson I. R., Souza Santos de. H., Souza Santos de. P. Kaolin and halloysite deposits of Brazil // Clay Minerals. 2006. № 3 (41). P. 697–716. *Wilson I.R., Jiranek J.* Kaolin deposits of the Czech Republic and some comparisons with southwest England // Read at the Annual Conference of the Ussher Society. 1995. P. 357–362. *Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program // Journal of Applied Crystallography. 2010. V. 43(5) P. 1126–1128.

приложения

Дифрактограммы исследованных образцов Скважины Пб и П9



Каолинитовая линза 1 и верхняя линза



Вмещающие глинистые пески



Каолинитовая линза-2



Пб/16.3 ориентированный препарат

Пб/19.4 ориентированный препарат



Каолинитовая линза из Разреза 5

5-1 ориентированный препарат

