



Ю.Н. СЕНЬКОВСКИЙ

ЛИТОГЕНЕЗ
КРЕМНИСТЫХ
ТОЛЩ
ЮГО-ЗАПАДА СССР

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ АН УССР

553

Ю. Н. СЕНЬКОВСКИЙ

ЛИТОГЕНЕЗ
КРЕМНИСТЫХ
ТОЛЩ
ЮГО-ЗАПАДА СССР

2049



553
С ЗІ

УДК 552.55:551.763 (477.8+478+438.14+438.35)

В монографии на материале новейших исследований освещены особенности кремненакопления в древних бассейнах запада Восточно-Европейской платформы и сопредельной части Карпатской области. Приведен палеогеографический анализ развития по площади и во времени областей кремненакоплений, изучены условия формирования, пространственное размещение и генезис биогенных и криотогенных силикатов. Изложены новые данные по минералогии осадочного кремнезема, трансформации в природе его метастабильных фаз и их распределения в разрезе платформенного чехла. Рассмотрены возможности использования модификаций SiO_2 как минеральных индикаторов постседиментационного изменения осадочных образований. Даны характеристика продуктивных горизонтов кремнистого сырья Приднестровского и Росточского силикатоносных районов.

Рассчитана на широкий круг геологов, занимающихся осадочными породами и связанными с ними полезнымиископаемыми.

Ответственный редактор
акад. АН УССР Л.Г.Ткачук

Рецензенты
доктора геол.-мин. наук Я.О.Кульчицкий
и С.И.Пастернак

Редакция наук о Земле

С 20801 - 298 З12-77
М221(04)-77

(С) Издательство "Наукова думка", 1977

ПРЕДИСЛОВИЕ

При разработке проблемы мезо-кайнозойского кремненакопления важное место принадлежит литологическим исследованиям древних кремнистых образований, развитых на континенте. Такие данные наряду с другими сведениями представляют собой необходимый материал при сравнительном анализе кремнистых толщ эпиконтинентальных и океанских формаций и служат основой для выяснения закономерностей кремненакопления в бассейнах прошлого. Существенным толчком в разработке этой проблемы были широко развернувшиеся в последние годы океанологические исследования, в частности океанское и морское бурение.

Основы теории кремнеобразования, современные представления о биохимическом цикле кремния в природе, накопления кремнистых осадков в морских и океанских бассейнах заложены фундаментальными трудами А.Л.Архангельского, В.И.Вернадского, Л.Кайе, А.П.Виноградова, Н.М.Страхова, П.Л.Безрукова, С.В.Бруевича, Г.И.Бушинского, Г.С.Дзоценидзе, А.П.Лисицына, И.В.Хворовой.

Проблема литологии, геохимии и генезиса силицитов, освещена в работах М.С.Швецова (1958), Л.В.Пустовалова (1940), Г.И.Теодоровича (1950, 1957, 1958), Б.П.Казаринова (1959), Ю.П.Казанского (1963), Г.А.Каледы (1956, 1966), А.Н.Богоявленского (1966), Ю.И.Беляева (1966), Ю.А.Богданова (1966), Н.Г.Бродской (1966), В.И.Гречина (1972), У.Г.Листанова (1969, 1971, 1974), Е.В.Дмитриевой (1973), А.И.Жамойды (1972), А.П.Жузе (1966), В.А.Забелина (1960, 1962), В.А.Копейкина (1971, 1972), В.Л.Либровича (1973), Ю.П.Мельника (1973), В.И.Муравьева (1973), С.И.Назаревича (1936а, б), О.И.Некрасовой (1973), А.Д.Петровского (1966, 1968, 1969, 1970, 1973), Л.Г.Ткачука (1955, 1964), И.А.Шамрай (1965), Л.Г.Челидзе (1967, 1973), Ю.Н.Сеньковского (1963б, 1973а, в, 1975б) и других исследователей.

Кремнистые породы осадочного происхождения широко распространены в толщах разного геологического возраста как платформенных, так и геосинклинальных формаций. Некоторые их литологические разновидности представляют собой ценнейшее минеральное сырье. Силициты являются надежными маркирующими и сейсмическими отражающими горизонтами, что имеет важное значение при картировочных и корреляционных работах на континенте и в океане. Примером могут служить пластовые халцедонолиты олигоцена флиша Карпат, кремнистые горизонты мела Англо-Парижского бассейна, Датско-Польской борозды, западного склона Украинского щита, Днепровско-Донецкой впадины, Донбасса, прослой силицитов в осадочной толще мезо-кайнозоя Атлантического (слой А) и Тихого (слой А') океанов, составляющие известные реперные горизонты.

Силициты как в литологическом, так и в генетическом отношении изучены значительно меньше, чем другие осадочные породы. До настоящего времени нет общепринятой классификации и номенклатуры силицитов. В некоторых случаях встречаются существенные расхождения во мнениях по вопросу их генези-

са и источника кремнезема. Недостаточно изучены отдельные аспекты проблемы минералогенеза и трансформации осадочного кремнезема в природе и т.д. Все это в известной степени утрудняет решение многих вопросов как теоретического, так и прикладного характера, касающихся изучения условий образования и закономерностей размещения силикатов и их месторождений, минералогии и геохимии аутигенных образований кремнезема, эволюции его в природе, практического использования отдельных разностей силикатов в народном хозяйстве.

В последнее время на основе изучения силикатов и минералов осадочного кремнезема возникли такие новые проблемы, как петроархеология, палеомикробиология древних кремнистых толщ, минералогия и физическая химия биогенного кремнезема, проблема низкотемпературного кристобалита, изотопная палеотермометрия.

Исключительно благоприятным объектом для изучения мел-неогенового платформенного кремнеобразования является юго-западная часть Восточно-Европейской платформы с прилегающей к ней Карпатской геосинклинальной областью. Именно здесь можно проследить особенности кремненакопления в разных структурно-фациальных зонах в ходе изменения тектонических и палеогеографических условий. В результате литологических исследований, проводимых автором на этой территории, было выявлено широкое развитие кремнистых пород в разрезе меловых, а также палеогеновых и неогеновых отложений.

Цель исследований – изучить условия кремненакопления в древних бассейнах эпиконтинентальных морей юго-запада Восточно-Европейской платформы и сопредельных районов, проследить развитие кремнистых толщ и силикатвмещающих комплексов в разрезе осадочного чехла, изучить их строение, литологический состав и постседиментационное изменение. Наряду с этим важно рассмотреть отдельные вопросы литогенеза (трансформация осадочного кремнезема в природе, использование аутигенных минералов кремнезема для определения постседиментационного изменения осадочных пород, диагенез кремнистых пород и др.) на основе изучения природы аутигенных минералов кремнезема. В рамках проблемы расширения и дальнейшего освоения сырьевой базы кремнистых пород юго-запада СССР сделана попытка оценить народнохозяйственное значение отдельных литологических разностей кремнистых пород юго-западного склона Украинского щита и Львовско-Люблинской впадины, выяснить особенности размещения промышленных их залежей.

Инициатива в постановке и руководство многими работами по изучению литологии пород осадочного чехла юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы и Карпатского региона принадлежат акад. АН УССР Л.Г. Ткачуку, который, в частности, пробудил интерес автора к проблеме кремненакопления и своими научными консультациями в процессе разработки данной темы, цennыми советами и критическими замечаниями при обсуждении результатов исследований постоянно оказывал большую помощь и поддержку, за что автор выражает ему сердечную признательность.

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность акад. АН УССР Е.К. Лазаренко, чл.-кор. АН УССР Г.Н. Доленко, докторам геол.-мин. наук Г.И. Бушинскому, Г.В. Карповой, А.Г. Коссовской, Я.О. Кульчицкому и С.И. Пастернаку за внимание к настоящей работе, ценные советы и замечания.

КРЕМНЕНАКОПЛЕНИЕ В МОРЯХ ПОЗДНЕГО МЕЗОЗОЯ

Слабое изучение древних силицитов, в частности меловых и палеоген- неогеновых, в значительной степени обусловлено тем, что в распоряжении лите- тологов было мало данных наблюдений за процессами осадконакопления в океа- не и в окраинных морских бассейнах. Это существенно затрудняло выяснение закономерностей накопления кремнистых осадков, их литогенеза и нередко по- рождало разные трактовки процессов кремнеобразования и генезиса силицитов. Так, одни исследователи признают для кремнистых толщ платформенных форма- ций в качестве источника кремнезема континентальный сток и доказывают, что кремненакопление проходило в результате одновременной биогенной и хемоген- ной садки кремнезема. Другие объясняют формирование силицитов мезо-кайнозойской биогенным путем; при этом считают прилегающую сушу основным поставщиком растворенного кремнезема. И наконец, развиваются новые представления, сог-ласно которым кремненакопление в бассейнах постерифейского и главным обра- зом мезо-кайнозойского времени рассматривается как сложный процесс, разви-тие которого тесно связано с поступлением в зону фотосинтеза глубоких оке- анических вод, богатых кремнеземом.

Фундаментальными исследованиями Н.М.Страхова, П.Л.Безрукова и А.П.Ли- сицына доказано, что аморбный кремнезем - второй по значению биогенный ком- понент современных, а также древних морских и океанических осадков. Резер- вуар океана служит мощным источником кремнезема для формирования кремнистых образований в эпиконтинентальных морях и океане. Один из определяющих фак- торов широкого развития процессов кремненакопления - наличие зон ашвеллин- гов, в пределах которых проходит подток глубинных вод, богатых кремнезе- мом и другими биогенными компонентами. Эти научные представления, основан- ные на богатом фактическом материале, заставляют по-новому подходить к изу- чению проблемы мезо-кайнозойского кремненакопления. Это и попытался сде- лать автор на примере мелового платформенного кремненакопления на терри- тории юго-запада Восточно-Европейской платформы и прилегающих районов моло- дой Западно-Европейской платформы и Карпатской геосинклинальной области.

Кремненакопление в мелу на территории Европы

В мелу по сравнению с другими геологическими периодами весьма широко были развиты процессы кремненакопления в морских бассейнах. Мощные толщи силицитизирующихся пород прослеживаются не только в эпиконтинентальных мо- рях (Западно-Европейская, Восточно-Европейская, Западно-Сибирская платфор- мы и др.), а и на территориях их геосинклинального обрамления. Глубоковод- ным бурением меловые кремнистые образования вскрыты также во многих райо- нах Атлантического и Тихого океанов.

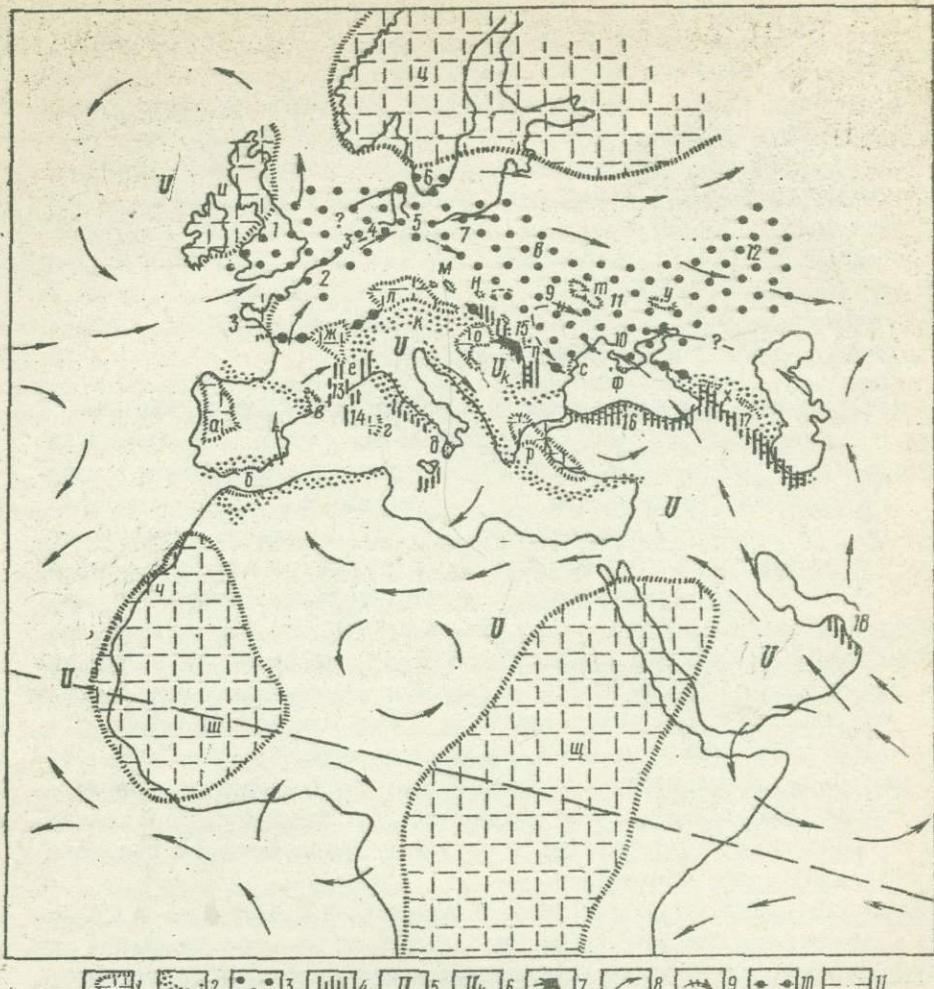


Рис. I. Схема накопления кремнистых осадков в седиментационных бассейнах мелового периода. Составлена с использованием материалов Ф. Т. Баннера (1972), У. Г. Дистанова (1974), Г. Е. Древри, А. Т. Рамсея, А. Г. Смита (1974), Д. П. Найдина (1954), Н. М. Страхова (1948), И. В. Хворовой (1968) и автора.

I - приподнявшие участки в позднем мелу: а - Иберийская Месета, б - Бетский массив, в - палеозойское ядро Пиренеев, г - Сардино-Корсиканский массив, д - Калабрийский массив, е - массив Мор, ж - центральный массив Альп, з - Альмансийский массив, и - Англо-Ирландский массив, к - древнее ядро Альп, л - Ардено-Чешский массив, м - островные массивы северо-восточной окраины Ардено-Чешского массива (Исполниновые горы, Судеты и др.), н - Келецко-Сандомирский массив, о - Венгерский массив, п - дуга островов Карпат, р - Родопский массив, с - массив Добруджи, т - Украинский массив, у - Воронежский массив, ф - массив Горного Крыма, х - древнее ядро Кавказа, ц - Североевропейская суша, ч - Регибатский массив, ш - Либерийский массив, щ - Нубийско-Аравийский щит; 2 - альпийские геосинклинальные системы; 3 - области платформенного кремненакопления: 1 и 2 - Англо-Парижская, 2 и 3 - Бельгийско-Нидерландская, 5 - Северо-Германская, 6 - Балтийская, 7 - Мазурско-Росточская, 8 - Полесская, 9 - Подольско-Буковинская, 10 - Причерноморская, II - Приднепровская, 12 - Урало-Поволжская; 4 - области геосинклинального кремненакопления (по И. В. Хворовой, 1968); 13 - французские Альпы, 14 - Корсика, 15 - Карпаты, 16 - северный и западный Понт, 17 - Кавказ, 18 - Оман; 5 - предполагаемые районы размещения алевеллинга; 6 - Карпатский алевеллинг; 7 - направление подъема глубинных вод; 8 - предполагаемые основные геострофические и дрейфующие поверхностные течения, циклические и антициклические дивергенции водных масс в позднем мелу; 9 - направление донного течения; 10 - граница между boreальным и средиземноморским бассейнами; II - положение экватора в позднем мелу.

С конца второй половины раннего мела, и главным образом в позднем мелу, большую часть территории современной Европы покрывало эпиконтинентальное море, отделяющееся от Тетиса широкой островной грядой, сложенной крупными древними массивами и архипелагами островов. Эта гряда, по существу, разделяла две области седиментации, характеризующиеся разной историей геологического развития, - платформенную и геосинклинальную.

В Северном полушарии на территории Европы меловое кремненакопление концентрировалось в основном в широком поясе, прослеживающемся в субширотном направлении. Им были охвачены северные районы Тетиса и бассейн эпиконтинентального моря, расположенный к северу от последнего (рис. I). По условиям седиментации в пределах этого пояса кремненакопления, охватывающего территорию Европы, выделяются две зоны (или полосы): северная - платформенного и южная - геосинклинального кремненакопления.

Зона платформенного кремненакопления. В этой зоне силициты распространены в отложениях от альбского до датского возраста включительно. Анализ литолого-фациальных особенностей осадочных образований показывает, что в размещении бассейнов платформенного кремненакопления отдельных геологических веков раннего и позднего мела наблюдается мозаичность, обусловленная смещением планов кремненакопления. Ширина рассматриваемой зоны кремненакопления составляет 300 - 1000 км.

Относительно малыми размерами характеризовались позднеальбский и маастрихтский бассейны кремненакопления (юго-западная часть Восточно-Европейской платформы). Максимальных размеров северная зона кремненакопления достигла в середине позднемеловой эпохи. По данным У.Г.Листанова с соавторами (1971), ее максимальная ширина приходится на восточные районы Восточно-Европейской платформы.

В общем плане для образований мелового периода полоса платформенного кремненакопления довольно четко прослеживается в южных и юго-западных областях древней Восточно-Европейской платформы, охватывая отдельные районы Поволжского, Днепровско-Донецкого, Волынь-Подольского, Львовско-Люблинского и Балтийского меловых бассейнов. На территории молодой эпипалеозойской платформы данная полоса проходит в субмеридиональном направлении, включая северо-западные районы Датско-Германского и Англо-Парижского меловых бассейнов.

В отличие от геосинклинальной зоны кремненакопления, платформенная характеризуется широко развитым планктогенным карбонатообразованием, что обусловило формирование в отдельных частях бассейна своеобразных кремнисто-карбонатных осадков. Наряду с этим в ней развиты чистые высококремнистые осадки, выступающие в парагенезисе с фосфатоносными глауконитсодержащими терригенными образованиями. Терригенно-кремнистые осадки с участием глинистого материала как породообразователя имеют весьма подчиненное значение и прослеживаются лишь в отдельных районах, в основном в базальной части образований глауконито-меловой формации.

По своему местоположению северная зона кремненакопления связана с бо реальной зоogeографической провинцией. Она характеризуется пышным расцветом кремневых губок, которые среди обитающих здесь организмов с кремневой функцией были доминирующими.

Богатое скопление скелетных остатков кремневых губок на разных участках бассейна обусловило формирование разнообразных (весьма характерных для этой полосы) литологических разновидностей силицитов, таких, как тре-

пель, опоки, кристобалитовые газы и шерти. Но имеющимся данным установлено, что в кремнеобразовании другие организмы с кремниевой функцией — радиолярии, диатомовые, силикофлагелляты и хистрикосфера принимали незначительное участие. Среди последних существенную роль в породообразовании некоторых разновидностей силицитов играли диатомовые водоросли.

Наиболее древними кремнистыми породами юго-запада Восточно-Европейской платформы, в которых были установлены панцири диатомей, являются приднестровские трепела сеноман-(?)туронского возраста (Сеньковский, Шуменко, 1972). Доминирующее участие диатомей в формировании позднемеловых силицитов (трепелов, опок), которое предполагали некоторые исследователи, подтверждается лишь отчасти. Электронно-микроскопическими исследованиями в составе силицитов мела, которым ранее приписывалось образование за счет накопления диатомовой биомассы, панцири диатомовых не обнаружены (Семенов, Селезнев, 1972). Вместе с тем в силицитах в некоторых случаях установлены кристобалитовые псевдоморфозы по скелетам кокколитов (Gigout et al., 1969; Семенов, Селезнев, 1972; Сеньковский, Шуменко, 1972; Krzywoblocka-Laurow, Ruskiewicz, 1974). Мы полагаем, что по этим данным нет основания исключать участия диатомового кремнезема в формировании позднемеловых силицитов. Возможно, в меловом эпиконтинентальном бассейне существовали диатомовые водоросли, у которых панцири были сложены легко растворимым кремнеземным веществом. Скелетные формы разных видов диатомовых водорослей неодинаково растворяются в морской среде (Лисицын и др., 1966). Одним видам удается захорониться в осадке, скелетные остатки других на пути выпадения в осадок частично или полностью растворяются.

Зона геосинклинального кремненакопления в основном прослеживается на территории Европы вдоль Средиземноморского геосинклинального пояса. Особенности формирования и пространственного размещения кремнистых осадков в пределах мезоводного пояса Тетиса подробно рассмотрены в монографии И.В.Хворовой (1968). Кремненакопление в этой полосе широко проявлялось не только в меловом периоде, а и в триасе и кре. Сложный геоструктурный план мезоводного геосинклинального пояса кремненакопления, который определялся тектонической активностью региона, непосредственная связь этого бассейна с океаном обусловили очень неравномерное распределение кремнистых осадков как в латеральном направлении, так и по вертикали. Это связано с особенностями накопления осадков разного состава в пределах узких трогов. В геосинклиналях прошлого, как это было показано рядом исследователей (Хворова, 1968; Йамойда, 1972; Гаврилов, 1968; Каледа, 1966; Дзоценидзе, 1965; Чалидзе, 1967; и др.) на примере Средиземноморского и Тихоокеанского поясов, одним из основных источников кремнезема был "вулканогенный вынос". Среди организмов с кремниевой функцией радиолярии играли ведущую роль в процессе биогенной садки кремнезема.

В Карпатской геосинклинали (Sevu, 1968; и др.) вулканическая деятельность проявилась в неокоме, барреме и апт. Вулканические породы этого времени представлены следующим комплексом: базальт-андезит-риолиты, базальт-лимбургит-олигофир-ортофир. В горах Метаиями в барреме и апт прослеживаются базальт-спилитовые породы. Изверженные породы (спилито-кератофир) сеноман-турон-сенонского возраста также известны в Румынских Карпатах (горы Тарку-Парнич).

На основании фактического материала по распространению силицитов в меловых отложениях Восточных Карпат (Кульчицкий, 1971; Кураковский, 1971;

Данниш, 1973; Лозыняк, 1969; Лозыняк, Свириденко, 1973; и др.) видно, что они сосредоточены в разрезах определенных литолого-стратиграфических комплексов, контролируемых структурно-тектоническим планом. Силициты прослеживаются в составе отложений шипотской, спасской и свалянской свит, а также в других литолого-стратиграфических комплексах мелового возраста.

Силициты шипотской свиты распространены в Дуклинской и Черногорской структурных зонах южного склона Карпат. Представлены они фанитоподобными силицитами с радиоляриями, спонголитами, гезами и кварц-халцедоновыми кремнями (Sujkowski, 1938; Кульчицкий, 1971; Лозыняк, 1973). В нижнешипотской подсвите (готерив-апт) обнаружены фтаниты, которые обычно образуют прослои в песчано-глинистой толще. В верхнешипотской подсвите (верхний альб) развиты полосчатые гезы и спонголиты, слагающие прослойки (3 - 10 см) в толще терригенных пород флиша. В составе отложений нижнемелового флиша силициты также отмечены в Силезской структурной зоне, где они развиты в возрастных аналогах (альб) верхнешипотской подсвите (бассейн Рики).

В отложениях свалянской свиты (титус-иеоком) зоны Пеннинских утесов распространены халцедоновые и кальцит-халцедоновые конкреционные кремни, содержащие скелетные остатки радиолярий и кремневых губок (Лозыняк, Свириденко, 1973). Силициты известны в составе нижнемеловых отложений Скибовской зоны (западная часть Оровской и Сколевской скиб).

Характерная особенность мезозойских поясов геосинклинального кремненакопления - развитие в толще осадочных пород радиоляриевых силицитов. Это наглядно показали И.В.Хворова (1968) и А.В.Камойда (1972) на примере крупнейших молодых складчатых поясов Земли - Средиземноморского и Тихоокеанского. Отличительная черта силицитодержащих геосинклинальных отложений по отношению к отложениям платформенных областей - наимече в разрезе кремнистых пород, в составе которых доминирующее значение имеют радиолярии. Эта особенность четко отмечается при сопоставлении кремнистых образований Восточных Карпат и сопредельных районов Восточно-Европейской платформы. Если в платформенных отложениях радиолярии представляют собой лишь спорадические находки, то во флише Карпат они развиты весьма широко и, как показал Ю.П.Лозыняк (1973), представлены довольно богатым видовым комплексом. Скелетные остатки радиолярий принимают участие в строении не только силицитов, а и других типов пород флиша (кремнистые песчаники, алевролиты, аргиллиты).

В составе организмов с кремневой функцией Карпатской геосинклинали заметное место занимали кремневые губки. Их скелетные формы принимают участие в строении ряда литологических разновидностей силицитов. З.Суйковский (1938), изучавший спонгиевые силициты флиша нижнего мела, установил в составе спонголитов и гез шипотской свиты скелетные остатки каменистых, а также одно- и четырехосных губок. По данным Я.О.Кульчицкого, отдельные слои песчаников шипотской серии "переполнены обломками губок, брахиопод и морских ежей" (Кульчицкий, 1971, стр.234).

Имеющиеся данные позволяют предполагать значительное развитие спонгиевой фауны в Карпатском флишевом бассейне. Последняя была приурочена, очевидно, к отдельным подводным возвышенностям, банкам или хребтам. В современных поясах океанического кремненакопления биоценоз кремневых губок с моллюсками, мшанками, иглокожими широко отмечен на глубинах 150-600 м, где они распространены в пределах подводных гор, хребтов и возвышенностей (Лисицын, 1966).

Кремнистые осадки в Карпатском геосинклинальном бассейне формировались в отдельных его трогах, отделенных от мелового эпиконтинентального бассейна системой подводных и надводных (островных) возвышенностей. Кордильеры, находящиеся в самой геосинклинали, контролировали процесс осадкоакопления и, в частности, формирование отдельных типов кремнистых образований.

Источники кремнезема для формирования кремнистых осадков

В проблеме мезо-кайнозойского кремненакопления значительное место занимает вопрос об источнике поступления кремнезема в седиментационные бассейны. Проведенные в этом аспекте работы дали основание исследователям прийти к выводу, что кремненакопление в пределах эпиконтинентальных морей и геосинклиналей прошлого связано с разными по своей генетической природе источниками кремнезема. Эти концепции сводятся к следующему.

В геосинклиналях прошлого источник кремнезема связан с "вулканогенным выносом", обусловленным такими процессами, как развитие эфузивного вулканизма, главным образом подводного типа, поступлением в седиментационный бассейн больших масс пирокластики или проявлением на отдельных его участках гидротерм (Петрова, 1958; Диоценидзе, 1965; Хворова, 1968; Гаврилов, 1968; Жамойда, 1972; и др.). Кремнезем, поступавший стоком вод с суши, играл подчиненную роль.

При формировании кремнистых осадков в окраинных морях прошлого основным источником кремнезема рассматриваются области денудации, представляющие собой питающие провинции седиментационных бассейнов. По мнению некоторых исследователей (Архангельский, 1936; Каледа, 1966; Сланский, 1959; Казаринов, 1958; Казаринов и др., 1969; Казанский, 1963; Листанов и др., 1971; Листанов, 1974; и др.), наиболее интенсивный вынос кремнезема материковым стоком в бассейны седиментации сопровождался теплым влажным климатом и проходил в зонах пенепеленизации участков суши, покрытых корой выветривания пород.

В вопросе пространственного размещения молодых кремнистых осадков в бассейнах окраинных морей прошлого среди исследователей существуют разные мнения. Так, У.Г.Листанов (1971, 1974) и В.А.Колейкин (1971, 1972) показали, что зоны развития высококремнистых опаловых пород связаны с краевыми участками морей, тяготеющими к их приустьевым частям. К таким районам, как рассматривают эти исследователи на примере позднемеловых-палеогеновых бассейнов платформенных областей СССР, приурочены наслаждения диатомитов, спонголитов, радиоляритов, а также силикофлягеллитов. В сторону центральной части морского бассейна биогенные и криптобиогенные (трепель, опоки) силикаты сменяются кремнисто-глинистыми и карбонатно-глинистыми породами. Несколько другие особенности в распространении мел-палеогеновых платформенных кремнистых осадков отмечаются на Западно-Сибирской плите (Казаринов и др., 1969). В разрезе мезо-кайнозоя Западно-Сибирской низменности прослеживаются коньек-сантона-кампанский и палеоцен-эоценовый горизонты кремнистых образований. Из палеогеографических карт, построенных Т.И.Гуровой (Казанский и др., 1969) для отдельных веков мела и палеогена Западно-Сибирской плиты, следует, что кремнистые осадки (опоки, опоковидные глины) приурочены в основном к глубоководной центральной части седиментационного бассейна. Только диатомовые осадки эоцена прослеживаются в мелководных приокраинных частях водоема.

В.И.Муравьев (1973) на основании анализа пространственного размещения опис в разрезе отложений мезо-кайнозоя Восточно-Европейской платформы и других регионов показал тяготение этого типа силицитов к зоне относительного мелководья. Описы обычно развиты за литофациями прибрежных песков. Интересны выводы автора о пирокластике как материале, пополняющем резерв кремнезема в меловом седиментационном бассейне. "Рыхлый пепловый материал, отлагавшийся на прилегающих к морскому бассейну участках суши, представлял тот резерв легко смыываемого вещества, который мог быстро и резко включаться в процесс седиментации в прибрежной зоне" (Муравьев, 1973, стр.104).

Формирование кремнистых образований мела юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы связано с пышным расцветом в бассейне губковой фауны. Скопление биомассы на дне в огромных количествах было исходным материалом для образования многообразных разновидностей силицитов (Сеньковский, 1967б). Что касается первоисточника кремнезема, пополняющего морские водоемы в отдельные геологические века кремненакопления, то его генератором для данной территории, согласно существующим представлениям, считалась в основном суши (Украинский щит, выступы фундамента Белорусского массива) (Назаревич, 1936а,б; Сеньковский, 1963а; Пастернак и др., 1972; Гриляис и др., 1973).

Исследованиями вещественного состава меловых пород юго-западного склона Украинского щита (Сеньковский, 1963б, 1968; Перес, 1969; Бойчук, 1972) установлено едва уловимое количество в них каолинита. Сporадические скопления в кровле меловых отложений глинистых образований полиминерального состава (каолинит-монтмориллонит-иллит) (Гуржий, Сеньковский, 1963; Перес, 1970) следует рассматривать как продукты выветривания верхнемеловых отложений (Назаревич, 1936; Колтун, Сеньковский, 1964). Мы не отрицаем суши (Украинский щит) как возможный источник выноса определенных порций кремнезема на отдельных этапах геологического развития территории. Но доля последнего в общем балансе кремнезема, значительная часть которого биогенным путем выпадала в осадок, была очень невелика. Постоянное пополнение седиментационного бассейна кремнеземом в процессе широкого развития в нем флоры и фауны с кремниевой функцией, могло осуществляться лишь при наличии более мощного генератора кремнезема. Последним, на наш взгляд, следует считать резервуар Мирового океана.

Полученные новые материалы по литологии меловых образований платформенных фаций в Предкарпатском прогибе и в сопредельных районах дают основание утверждать, что в мелу существовала сообщаемость эпиконтинентального бассейна с Карпатской геосинклиналью (Пастернак, Гаврилишин, 1971; Гриляис и др., 1973). Данные палеогеографических и палеонтологических исследований подтверждают концепцию о продвижении альбской трансгрессии на территорию Волыно-Подолья и Молдавии не только из Люблинской мульды, как это до сих пор предполагалось, но также и с Карпатской геосинклинали и смежных районов Тетиса. Только глубинные океанские воды, богатые кремнеземом и другими питательными веществами, проникающие из геосинклинали, могли обусловить пышный расцвет организмов с кремниевой функцией вдоль шельфовой зоны океана.

Для выяснения природы мелового кремненакопления в эпиконтинентальных бассейнах рассматриваемой территории важное значение имеют данные, полученные при исследовании закономерностей кремненакопления в современных океанах и морях. Так, в последнее десятилетие в результате проведения большо-

го объема океанологических исследований, в том числе океанского и морского бурения, был получен новый весьма ценный материал, который проливает свет на особенности кремненакопления в мезо-кайнозое. В фундаментальных работах А.П.Лисицына, Н.М.Страхова, И.Д.Безрукова, А.Н.Богоявленского, Д.А.Богданова, Е.И.Беляева, С.В.Бруевича, М.В.Кленовой, А.П.Жузе, В.П.Петелина и многих других исследователей приведены новые данные о размещении морских и океанских кремнистых осадков в пространстве и во времени, изучен их минеральный состав и генетическая природа, рассмотрены вопросы геохимии кремнезема, а также изложены материалы изучения послерибейского литогенеза. В этом аспекте чрезвычайно важны работы А.П.Лисицына (1966, 1974 и др.), в которых автор показал, что для современного кремненакопления основным источником кремнезема служит резервуар Мирового океана.

Глобальная циркуляция вод в Мировом океане, наличие зон дивергенции и конвергенции в значительной мере определяют пространственное размещение кремнистых осадков. Подъем вод, богатых питательными веществами и растворенным кремнеземом из глубин океана в зону фотосинтеза, обуславливает и обеспечивает пышное развитие органического мира, в частности организмов с кремниевой функцией.

Водные массы Мирового океана и его морских бассейнов, как показывают данные комплексных гидрохимических исследований (Бруевич, 1953; Богоявленский, 1965; Атлас океанов, 1974; и др.), характеризуются весьма неодинаковым распределением содержания растворенной кремнекислоты как по вертикали, так и по площади. Среди основных факторов, определяющих эту особенность, выделяются динамика водных масс, развитие тектонических и седиментационных процессов, климатическая зональность кремненакопления. В общем концентрация растворенной кремнекислоты в поверхностных слоях большей части океанов составляет от 0,3 до 1,8–3,0 мг SiO_2 /л. С глубиной главным образом она возрастает и на глубинах 2000–3000 м достигает величин порядка 9,0–10 мг SiO_2 /л.

В отдельных ограниченных районах океана глубинные воды поднимаются к верхним слоям и выносят большое количество биогенных питательных веществ – фоофатов, нитратов и, в частности, кремнезема. Такой процесс в пределах зоны подъема глубинных вод или апвеллинга способствует аномально высокой органической продуктивности. Эти районы в целом ряде случаев характеризуются очень высоким развитием планктогенных и бентосных организмов с кремниевой функцией, что в свою очередь предопределяет богатое накопление определенных типов осадков.

В современном Мировом океане достаточно четко прослеживаются прибрежные апвеллинги у западных побережий США, Перу, Марокко, Иго-Восточной и Северо-Восточной Африки, Австралии, Иго-Восточной Азии (Бенгальский залив), п-ва Сомали и др. (Лисицын, 1972, 1974; Лафонд, 1974; и др.). Примером весьма высокой органической продуктивности в таких районах океана может служить известный Перуанский апвеллинг. Согласно А.П.Лисицыну (1973), здесь на 1 км² в год продуцируется органическое вещество, содержащее до 1500 т углерода и около 50 т фосфора. В пределах Перуанского и Калифорнийского апвеллингов четко прослеживаются зоны богатого накопления диатомовых илов. Они занимают значительную часть шельфа и проникают в Перуанско-Чилийский и Срединно-Американский желоба. Несомненно, что и в геологическом прошлом апвеллинги в существенной степени предопределяли развитие фито- и зоопланктона, а также бентосной фауны, среди которых значительное

место занимали организмы с кремниевой функцией. Богатое скопление в осадках их скелетных остатков обусловили формирование кремнистых толщ, сложенных определенными типами кремнистых пород.

Исследования, проведенные в последнее десятилетие седиментологами, показывают, что в процессе накопления кремнистых осадков в открытых морских бассейнах материковый сток играет подчиненную роль. Последний может определить кремненакопление в морях, которые слабо связаны с резервуаром Мирового океана, а также в водоемах озёрного типа (Лисицын, 1966, 1974; и др.). Сказанное иллюстрируют следующие данные о современном балансе кремнезема в Мировом океане (млрд.т в год):

Запасы SiO_2 в Мировом океане	5480 (Страхов, 1963)
Материковый сток растворенного SiO_2	0,324 (Бруевич, 1953) 0,462 (Livingstone, 1963)
Биологическая экстракция SiO_2 (только фитопланктоном)	80–161 (Лисицын, 1974) (или SiO_2 около 250 раз больше, чем его поступает с суши)

Современные осадки, обогащенные кремнеземом, концентрируются в трех широтных поясах – двух субполярных (Антарктический и Северный Тихоокеанский) и в экваториальном (районы Тихого и Индийского океанов) (Лисицын, 1966). Распределение современных кремнистых осадков обусловлено климатической зональностью и в значительной степени связано с размещением зон дивергенции.

О связи меловых морей Европы с динамической системой Мирового океана

А.П. Лисицын, рассматривая особенности кремненакопления в седиментационных бассейнах, отметил, что "современное кремненакопление в морях в больших масштабах вне связи с динамическим резервуаром Мирового океана невозможно. Не было возможным оно и в прошлом" (Лисицын, 1966, стр.180). Этот вывод подтверждается на примере мелового кремненакопления. Рассмотрим коротко геологические и палеогеографические условия мелового кремненакопления на территории юго-западного склона Восточно-Европейской платформы и сопредельных районов Западно-Европейской платформы и Карпатской геосинклинальной области.

С конца второй половины раннего мела и в основном в позднем мелу большая часть площади, которую сейчас занимает Европа (главным образом ее южная и центральная широтные части), была покрыта морями, отделяющимися от Тетиса обширной островной грядой. В состав последней входили крупные массивы, подводные и надводные возвышенности, которые на отдельных участках выступали в виде архипелагов мелких островов. Наиболее рельефно выраженные и значительно приподнятыми участками этой островной гряды, как это следует из палеогеографических реконструкций позднего мела, были Центральный массив Франции, Арденно-Чешский массив, островные массивы северо-восточной окраины Арденно-Чешского массива (Исполиновые горы, Судеты, Краковско-Велонское поднятие), Келецко-Сандомирский массив, Венгерский массив, дуга островов Карпат, массивы Добруджи и Горного Крыма и древние ядра Кавказа. Эта крупная островная гряда в позднемеловую эпоху разделяла две области с разной историей геологического развития: платформенную – на севере и геосинклинальную – на юге. Наличие данной гряды существенным образом предопределило не только природу осадконакопления в этих двух об-

ластиах, а и расселение определенных комплексов фауны, а также масштаб обмена водных масс морских окраинных бассейнов с океаном.

В северной части платформенной области прослеживалась обширная суши (Североевропейская суши). Во время максимума позднемеловой трансгрессии она охватывала территорию Норвегии, Швеции, Финляндии и севера России. В пределах самого эпиконтинентального моря на отдельных этапах его развития суши в виде крупных и мелких островов отмечалась на месте Англо-Ирландского массива, Украинского щита, Волыно-Подольского (Подольский остров) и Белорусского (Михачевский) выступов фундамента, Донецкого массива и в других районах.

Из палеогеографических построений (Страхов, 1948; Кинько, 1952; Найдин, 1954; Pożerowski, 1962; Атлас литолого-палеогеографических карт..., 1968; Григорий и др., 1973; Banner, 1972; и др.) следует, что окраинные моря мелового периода на отдельных этапах геологического развития были тесно связаны на юге с динамической системой Тетиса многочисленными проливами. На западе и востоке эпиконтинентального бассейна эта связь отмечалась наличием более широких водных пространств в районах, переходных к океану. Такая благоприятная в географическом отношении обстановка обеспечивала свободный обмен водных масс окраинных морей с океаном, что выражалось существованием морских и океанических течений, а также развитием в отдельных частях материкового склона зон подъема глубинных вод (аввельинга), которые поступали со стороны океана.

Для выяснения пространственного размещения областей кремненакопления определенный интерес представляет предложенная Ф.Т.Баннером (1972) гипотетическая схема динамики вод Мирового океана позднемелового времени.

Из палеоокеанографических построений Ф.Т.Баннера следует, что циркуляция вод в Мировом океане в позднемеловое время, за исключением ряда элементов, в принципе повторяет ее современную модель. Это проявляется в размещении антициклонических и циклонических систем в Северном и Южном полушариях, а также прохождением основных течений в Атлантическом и Тихом океанах. На площади Европы отмечалось два циклонических кольца — в северо-западной (западное кольцо) и восточной ее частях (восточное кольцо). От крупного антициклонического средиземноморского кольца в северные районы направилось течение, которое, поворачивая на восток, проходило вдоль эпиконтинентального бассейна. Почти параллельно ему в этом же направлении на территории Европы проходило течение, которое, пересекая северную часть Атлантического океана, брало начало от субтропического антициклонического средиземноокеанического кольца. Это течение продолжалось в северо-восточной части Европы и направлялось из района южного побережья Великобритании далее на северо-восток в пределы примерно о.Новой Земли. Что касается этого течения, то его размещение на схеме Ф.Т.Баннера, на наш взгляд, вызывает сомнение. Существование в позднем мелу обширной Североевропейской суши, охватывавшей значительную часть современной Европы (Атлас литолого-палеогеографических карт СССР, 1968), не позволяет проводить это течение в отмеченном направлении. По всей вероятности, оно проходило вдоль Североевропейской суши. В литературе (Schwarzbach, 1961; Тейс, Найдин, 1973; Reid, 1975) высказываются предположения о существовании в мелу течения, проходящего вдоль западного побережья современной Европы. Возможно, что оно относилось к системе "Прагольфстрима". Воды этого течения, очевидно, распространялись и в более восточные районы и составляли тече-

вие, которое по мнению В.А.Копейкина (1972) поставляло со стороны Московской синеклизы кремнезем в верхнемеловой бассейн Среднего Поволжья.

Заслуживают внимания выделенные Ф.Т.Баннером области развития древних апвеллингов (*regional upwelling*). На территории современной Европы они находились в районе, расположенному к западу от Британских островов, а также в районах Западно-Альпийского и Польско-Литовского меловых бассейнов и в пределах Урало-Поволжья.

Наличие апвеллингов в бассейнах мелового периода влияло на процесс накопления отдельных типов осадочных образований. Так, с зоной апвеллинга, развитого в позднесеноманско время в районе Британских островов, Ф.Б.Баннер связывает формирование фации сеноманских известняков с *Phitonella ovalis*. По мнению некоторых исследователей, питонелловые известняки представляют собой батиальные образования. Их формирование достигло глобального масштаба в позднем мелу (от сеномана до сантона) (Colom, 1955; Banner, 1972; и др.). Туровские известняки с *Phitonella ovalis* широко распространены и в разрезе меловой толщи Восточно-Европейской платформы (Sujkowski, 1931; Сеньковский, 1968; Яновская и др., 1968; и др.). Следует отметить, что, как правило, к верхним горизонтам карбонатной толщи, вмещающей питонелловые известняки, приурочены конкреционные хальцедоновые кремни. В верхней части этой толщи также широко развиты кремнисто-карбонатные и кремнистые образования - спонголиты, шерти, опеки, кремнеземные известняки (Польско-Литовская синеклиза, Львовско-Любинский прогиб, юго-западный склон Украинского щита, Днепровско-Донецкая впадина).

Согласно анализу размещения областей мелового кремненакопления, значительная их часть тяготеет к районам апвеллингов, отмеченных на схеме Ф.Т.Баннера. В некоторых случаях размещение совпадает с районами вероятного развития циклонических и антициклонических колец. Так, Урало-Волжская область кремненакопления приурочена к району регионального подъема вод в зоне Восточно-Европейского циклонического кольца. Кремненакопление в Англо-Парижском меловом бассейне, по-видимому, обязано региональному подъему глубинных вод в районе, находившемся в смежной полосе бассейнов Парижского (платформенного) и Альпийского (геосинклинального).

Накопившийся материал по палеогеографии позднемелового периода, включая палеоокеанографические данные, полученный в последние годы некоторыми исследователями, и в частности данные по изучению литологии и фаций, показывает, что окраинные моря позднего мела, размещенные на территории современной Европы, характеризовались особенностями, в значительной мере присущими современным проходным морям. Еще А.Л.Архангельский (1912) обратил внимание на значительное сходство в размещении отдельных морей позднего мела с некоторыми современными окраинными проливными морями. В физико-географическом отношении позднемеловой "бассейн века *B. lanceolata* юго-восточной России я представляю себе, - писал А.Л.Архангельский (1912, стр. 483-484), - в виде обширного залива широтного мелового океана, по своим размерам близкого к современному Мексиканскому заливу или даже к Карибскому морю. Залив имел глубину не менее, а скорее даже более, тысячи метров и, по-видимому, лишен был сколько-нибудь крупных островов".

Современное кремненакопление связано с такими проходными морями, как Охотское, Японское, Берингово (Безруков, 1960; Безруков и др., 1970; Лисицын, 1966; 1974; и др.). Со стороны океана они ограничиваются полосой крупных островов, архипелагами и подводными кордильерами. Наличие много-

численных проливов в системе островной полосы обуславливает активный обмен водных масс с океанскими. Благоприятствующим фактором богатого кремненакопления в их пределах является развитие зон дивергенции.

А.П.Лисицын (1966) на примере окраинных проливных морей (Японское, Охотское, Берингово, Чукотское и др.), расположенных в зоне дивергенции, показал, что масштабы кремненакопления обусловлены наличием определенных форм подводного рельефа в районах связи океана с морскими водоемами. Выделяются три основных типа связи морских водоемов с динамическим резервуаром Мирового океана: средиземноморский тип, тип Японского моря и тип Охотского и Берингова морей.

При отсутствии подводных рельефных барьеров (подводные высокопроподнятые гряды, перемычи, кордильеры и т.д.) в пределах районов связи морских водоемов с резервуаром океана с глубин последнего проходит подток вод, богатых кремнеземом и другими биологическими элементами. Поступление последних в морской водоем обеспечивает развитие организмов с кремниевой функцией и богатое накопление кремнистых осадков (тип Охотского и Берингова морей, тип Японского моря). При существовании подводных рельефных барьеров в морской водоем поступают главным образом поверхностные бедные кремнеземом воды, которые не обеспечивают процесса биогенного кремненакопления (средиземноморский тип).

Платформенное меловое кремненакопление на современной территории Предкарпатского прогиба, юго-западной части Восточно-Европейской платформы и в смежных районах Западно-Европейской платформы, на наш взгляд, в значительной степени обусловлено связью эпиконтинентального моря с динамическим резервуаром Тетиса. Сообщаемость водных бассейнов в отдельные века мелового периода характеризовалась разным масштабом, что, вероятно, было связано со специфичностью развития Карпатской геосинклиналии. Поступление глубинных океанских вод, богатых кремнеземом, в окраинные моря осуществлялось в основном в периоды широкой связи водоемов в условиях развития благоприятных рельефных форм в тех районах геосинклиналии, которые прилегали к эпиконтинентальному бассейну. В периоды существования рельефных барьеров в районах связи морских водоемов с океаном через мелководные проливы поступали только поверхностные воды, бедные кремнеземом. Это резко тормозило развитие в окраинном море организма с кремниевой функцией, а подчас приводило к полному затуханию.

Окраинные моря мелового периода юго-западного склона платформы отделялись от Карпатской геосинклиналии крупной островной грядой, известной в литературе издавна под разными названиями: Свентокшиско-Добруджинский вал, Добруджинско-Станиславская гряда, Сандомирско-Добруджинская или Сандомирско-Станиславская гряда.

В эпоху альб-сеноманской трансгрессии, а также и во время ее онундации в позднем туроне Сандомирско-Добруджинское поднятие представляло собой островную гряду (или архипелаг островов) с многочисленными проливами разной глубины и габитусов. По ним осуществлялась активная связь водных масс эпиконтинентального моря с геосинклиналью. В то время как дно платформенного бассейна характеризовалось относительно выравненным рельефом, в Карпатской геосинклиналии оно было осложнено определенными морфологическими формами, среди которых видное место принадлежало кордильерам. Последние протягивались вдоль геосинклинального бассейна и занимали на отдельных этапах его развития весьма разное положение по отношению к уровню моря (Вялов, 1953, 1965, 1967; Гофштейн, 1964; Даныш, 1967, 1973; и др.).

Такая обстановка имела важное значение для обеспечения связи окраинного моря с океаном.

В раннем мелу (альб) и в начале позднего мела (сеноман), как это следует из данных по изучению условий формирования карпатского флиша (Вялов, 1954, 1967; Даниш, 1973), дно геосинклинального бассейна характеризовалось слабо расчлененным рельефом. В это время, как нам представляется, существовали благоприятные условия для поступления в окраинное море со стороны геосинклиналии океанских вод, богатых кремнеземом. Такая палеогеографическая обстановка обусловила пышный расцвет губковой фауны, а также других организмов с кремниевой функцией в бассейнах альба и раннего сеномана. Это наглядно отмечается как на территории развития окраинного моря (споко-спонголитовая и песчано-гезовая толща альб-сеномана платформы), так и в геосинклиналии (силициты верхнепилютской подсовиты, верхний альб).

В период развития альб-сеноманской трансгрессии на платформе в Карпатской геосинклиналии начали или частично продолжали подниматься отдельные кордильеры (Мармарашская и др.) (Вялов, 1965). Изменение обстановки в геосинклиналии отражалось на связи окраинного моря с океаном. Поднятие кордильер сопровождалось поступлением в окраинное море поверхностных вод, бедных кремнеземом. На отдельных этапах геологического развития территории поднятие островной гряды, проходившей между двумя этими бассейнами, осадконакопления (платформенным и геосинклинальным), в значительной степени прекращало обмен водных масс. Такие периоды на платформе ознаменовались богатым накоплением карбонатных осадков. Развитие в мергельно-меловой толще верхнего мела западного склона Восточно-Европейской платформы отдельных горизонтов, вмещающих конкреционные силициты и кремнисто-карбонатные образования, связано с периодами восстановления связи морского водоема с резервуаром океана. Так, наличие в высококарбонатных известковых породах мергельно-меловой толщи турон-коньяка горизонтов с конкреционными халицедоновыми кремнями, очевидно, следует объяснить осцилляционным тектоническим режимом геосинклинального бассейна. Поступление в определенные периоды океанских водных масс, богатых кремнеземом, обуславливало новую вспышку развития планктонных и бентосных кремнеорганизмов.

Таким образом, синхронность до определенной степени мелового кремненакопления в Карпатской геосинклиналии и в окраинных морях платформы подтверждает предположение о сообщаемости этих двух седиментационных бассейнов, максимум которой падает на позднеальбское и сеноманское время. Развитие процессов кремненакопления в этом регионе в значительной степени обусловлено существованием Карпатского апвеллия (см. рис. I), размещенного в зоне дивергенции водных масс в северной части Средиземноморской геосинклиналии.

Области кремненакопления в морских платформенных бассейнах раннего и позднего мела

Изучение пространственного размещения силицитов свидетельствует о весьма разной интенсивности прохождения процессов кремненакопления в отдельные эпохи раннего и позднего мела. Наибольших размеров накопление кремнистых осадков достигло в позднем альбе и раннем сеномане. В отдельных районах интенсивное осаждение кремнезема продолжалось и в позднем сеномане, а также в начале турона. В туроне и маастрихте процессы кремненакопления возобновлялись только на отдельных кратковременных этапах и

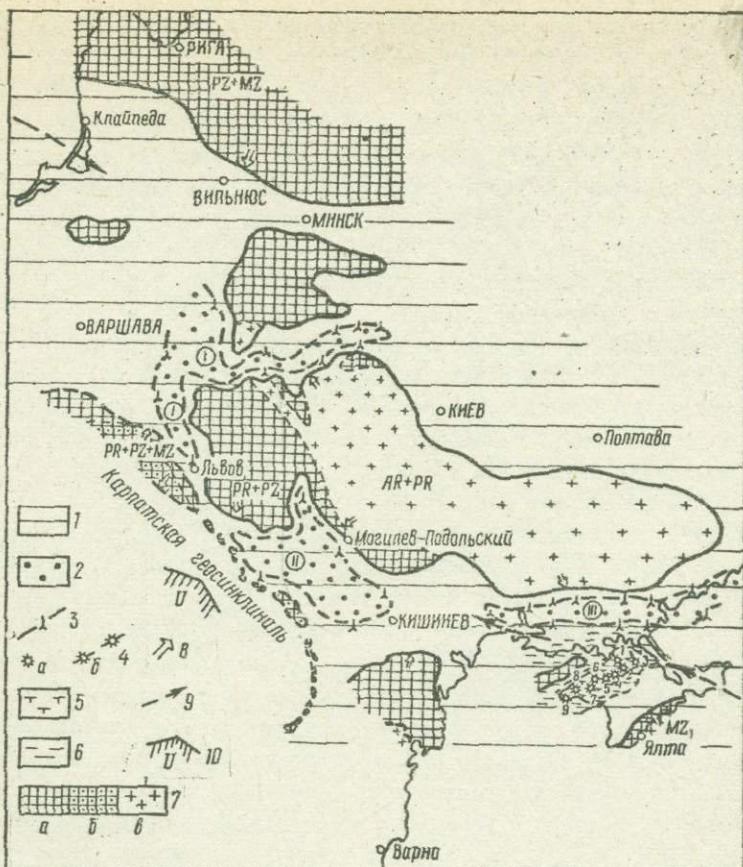


Рис.2. Схематическая карта кремненакопления в позднеальбском Восточно-Европейском море.

1 - окраинное море; 2 - области кремненакопления: I - Росточско-Полесская; II - Подольская; III - Причерноморская; 3 - ареал накопления кремнегубковых осадков; 4 - очаги вулканических извержений: а - линейного типа, б - центрального типа; 5 - районы накопления вулканогенно-осадочных образований тарханкутской свиты (туфи, туфиты, эфузивы андезитового состава и др.); 6 - районы распространения вулканогенных образований; 7 - области денудации, сложенные породами: а - осадочными, б - метаморфизованными; 8 - кристаллическими; 8 - главные направления сноса материала; 9 - направление течений; 10 - Карпатский апвеллинг.

проходили на фоне интенсивного накопления карбонатных осадков. В середине позднего мела, т.е. в коньякское, сантонское и кампанское время, карбонатные осадки, обогащенные кремнеземом биогенного происхождения, накапливались в северо-западных районах Восточно-Европейской платформы и в смежной части молодой эпипалеозойской платформы (Польско-Литовская синеклиза, Шецинско-Могилевская мульда).

Альб (рис.2). В связи с существенной перестройкой структурного плана юго-запада Восточно-Европейской платформы и сопредельных районов в конце раннего мела, начиная со среднего альба, в исследуемой территории обнаруживается тенденция к прогибанию. На отдельные ее участки проникает мелководное море, в котором накапливаются грубообломочные осадки, вмещающие в базальной части иногда богатые скопления ракушняковых фосфоритов (Пастернак, Гаврилишин, 1964; Сеньковский, 1972а, 1974а). В позднем альбе

прогибанием была охвачена значительная часть территории, и трансгрессирующее море покрывает новые ее пространства. В виде крупных островов оставались территория Украинского щита с его Волыно-Подольским моноклинальным склоном и район Белорусского массива. Эти надводные поднятия были сложены архей-протерозойскими кристаллическими и протерозой-палеозойскими осадочными породами.

На юго-западе морского водоема находилась крупная островная гряда, разделяющая платформенный и геосинклинальный бассейны. Последняя была сложена протерозой-палеозойскими и частично мезозойскими (очевидно, до юры включительно) осадочными образованиями, среди которых находились в разной степени метаморфизованные осадочные комплексы. Гравийные зерна и мелкая галька темно-зеленых филлитов, темно-коричневых и черных фанитов, окремнелых аргиллитов, серо-зеленых серпентитовых сланцев, доломитов и других типов породами были обнаружены в составе базальтового слоя отложений среднего альба (Приднестровье, с. Пилипче) и верхнего альба (Предкарпатье, район Заболотова и Снятина) (Сеньковский, 1972а). Источником этого обломочного материала была Сандромирско-Добруджанская гряда, частично затопленная океанскими водами в период альб-сеноманской трансгрессии.

Характерной чертой палеогеографии альбско- и раннесеноманского времени было интенсивное проявление вулканической деятельности, в основном субмаринного типа, в юго-восточных районах морского бассейна на территории современного Равнинного Крыма (Плахотный, Апостолова, Бондаренко, 1971; Плахотный и др., 1974; и др.). Наиболее широко андезитовый вулканализм проявляется в среднем и в начале позднего альба. Очаги вулканических извержений линейного и центрального типов (Лебединский, Доброзвольская, 1961; Плахотный и др., 1971, 1972) размещались на территории Северо-Крымского мелового прогиба и в сопредельных районах. Мощными вулканическими очагами центрального типа являлись Оленевский, Красноярский, Глебовский, Соколинский, Алексеевский и Первомайский вулканы, которые характеризовались богатым выносом лавового и пирокластического материала в окружающий их морской водоем. К вулканическим очагам линейного (или трещинного) типа с широким развитием эфузивной деятельности относятся Лобановский, Островский и Воинский вулканы.

В пределах Северо-Крымского мелового прогиба и в смежных районах накопилась мощная (100–800 м) осадочно-вулканогенная толща (тарханкутская свита), сложенная переслаиванием аргиллитов, алевролитов и песчаников с туфлитами, туфами, лавами и туфоловами (Плахотный и др., 1971, 1972; и др.). Она охватывает образования среднего и частично верхнего альба. Вулканическая деятельность, очевидно, была мощным генератором кремнезема, который пополнял резервуар окраинного моря.

Данные о миграции в альбское и в раннесеноманское время фауны из области Тетиса в южные районы окраинного Восточно-Европейского моря (Кокосынка, 1931; Пастернак, 1959; Тейс и Найдин, 1973; Сазонова, 1973), а также материалы по палеоокеанографии мелового периода (Архангельский, 1916; Баннер, 1972) позволяют утверждать о существовании морских течений, направлявшихся со стороны современной территории Индийского океана в морской водоем Причерноморья. Одно из таких морских течений в позднем альбе направлялось из юго-восточных районов Тетиса примерно в сторону современной территории Керченского полуострова и далее на запад вдоль окраинного моря проходило в Причерноморье и Среднее Приднестровье.

Следы существования сильных донных течений в позднеальбском бассейне на территории юго-западного склона Украинского щита были описаны уже ранее (Колтун, Сеньковский, 1962; Сеньковский, 1963б). Морские течения, проходившие через районы активной вулканической области Крымского бассейна, переносили на значительные расстояния вулканогенный материал, а также воды, обогащенные кремнекислотой. Основное количество кремнезема поступало при разгрузке глубинных океанических вод, поступавших из Карпатской геосинклинали. Определенные его порции также привносились в водоем материко-вым стоком с обширной суши, которой были Украинский щит и Волынь-Подолье, а также с других островных или полуостровных поднятий (Добруджа, Горный Крым, Новоселовское поднятие, Свентокшиско-Добруджанская островная гряда и др.). Все эти факторы обусловили весьма благоприятную обстановку для пышного развития в позднеальбском и раннесеноманском окраинном море как бентосных (кремневые губки), так и планктоных (диатомовые, силикофлагелляты, хистрикосфера, радиолярии и др.) организмов с кремниевой функцией.

Проведенный анализ пространственного распределения кремнистых образований и участия в их составе скелетных остатков определенных кремнеорганизмов позволяет выделить в пределах рассматриваемой части позднеальбского Восточно-Европейского моря три области накопления кремнегубковых осадков: Росточеско-Полесскую, Подольскую и Причерноморскую. Каждая из этих областей характеризуется своеобразной ассоциацией кремнистых и сопутствующих им осадочных образований, которые сформировались под действием определенных факторов седиментации. Среди последних важную роль играли рельеф морского дна, гидродинамический режим, скорость и количество поступления в донные отложения осадочного материала, его вещественный и гранулометрический состав.

Осадочный материал разного генезиса, поступавший в донные отложения, играл роль своеобразного разбавителя аморфного кремнезема*, осажденного биогенным способом. В отдельных случаях при поступлении значительного количества другого осадочного материала и его глубокой диагенетической переработке участие аморфного кремнезема в породе было сильно замаскированным. Наличие последнего в породах удается установить только в процессе проведения комплекса специальных лабораторных исследований. Примером сказанного служат кремнеземистые известняки верхнего сеномана Приднестровья и сеноманские (Подолье) халцедоновые гезы. Основными осадителями кремнезема в позднеальбском море были кремневые губки. Их густые поселения — губковые заросли были распространены на подводных возвышенностях, в пределах банок и виступов морского дна. Губковые поселения находились главным образом в районах повышенной гидродинамической активности, где проходящие сильные донные течения обуславливали очень медленное (а в некоторых случаях и полностью тормозили) накопление осадков и несли воды, богатые кремнеземом и другими биологическими элементами.

Наиболее широкого развития достигли кремневые губки в пределах Подольской области кремнекопления, занимающей территорию морского бассейна между Карпатской островной грядой и Центральным островом (территория Украинского щита и Волынь-

* Под аморфным кремнеземом в этом разделе подразумеваем органогенный кремнезем, представленный скелетными остатками кремнеорганизмов. В его состав не входит кремнезем силикатов и кремнезем обломочного кварца.

Подолья). Их пищевые поселения были широко развиты в основном на обширном Буковинском поперечном поднятии, образуя в позднеальбском бассейне крупную подводную возвышенность. Кроме того, богатые колонии губок распространялись в районах ископаемых Хотинской и Староушицкой экзогировых (амфидонтовых)⁶ банок, а также на склонах Жванчицкого и Молодовского подводных возвышенностей (Сеньковский, 1964а).

Сильные донные течения разрушали скелетные формы губок, выпавших после смерти в осадок. Механическое дробление и растирание привели к образованию спикуловых песков и алевритов. Детритовый материал переотлагался и разносился течениями, образуя на отдельных участках богатые их скопления. В процессе переноса спикуловые пески и алевриты обогащались обломочным материалом (кварц, полевые шпаты, глинистые минералы и др.), а также глауконитом, фосфатными новообразованиями и другими минеральными примесями.

Скопления кремнегубковой биомассы послужили материалом для формирования пластов кристобалитовых и халцедоновых спонголитов, опок и опоковидных трепелов в пределах Подольской области кремненакопления. Для биогенных и криптобиогенных силицитов этого района характерно содержание относительно малого количества примесей силикатного и кварцевого (терригенного) SiO_2 . В альбских опоках среднего Приднестровья содержание обломочного кварца (в основном алевритовой фракции) составляет 5 - 15%, примесь аутигенного глауконита - 0 - 15%. Спонгиевые и глобулярные силициты, обогащенные терригенным материалом, прослеживаются в основном в северных периферийных районах Подольской области кремненакопления. Источником сноса обломочного материала были осадочные палеозойские породы, развитые в пределах подольской части Центрального острова (Сеньковский, 1963б). Для кремнистых пород западной части Подольской области кремненакопления характерна ассоциация таких тяжелых прозрачных минералов: циркон->рутено-гранат->турмалин.

В Росточно-Полесской области кремненакопления дно позднеальбского бассейна характеризовалось довольно выраженным рельефом. Наличие антиклинальных поднятий в Львовско-Люблинской впадине, грабено- и горстовидных тектонических форм на севере Волыно-Подольской плиты (Полесье), осложняющих домеловой осадочный чехол, благоприятствовало поселению в их пределах губковой фауны. Интенсивное поступление с прилегающей суши силикатного и кварцевого (терригенного) SiO_2 привело к сильному разбавлению в донных осадках аморфного биогенного кремнезема, в результате чего образовались терригенные породы (песчаники, алевролиты и др.) с халцедоновым и кристобалит-халцедоновым цементом. Спонголиты и опоки в пределах этой области весьма ограниченно распространены. Халцедонизированные опоки были установлены во Львовской впадине, где они совместно с кристобалит-халцедоновыми спонголитами залегают в подошве отложений мела (район Нестешова). Спонголиты прослеживаются главным образом на Полесье. В виде мало-мощных слоев они переслаиваются с кварцевыми песчаниками с халцедоновым цементом (бассейн среднего течения Стыри).

В Причерноморской области кремненакопления в средне- и позднеальбское, частично в раннесеноманско время осадконакопление проходило под влиянием подводного и надводного вулканизма, ареной которого был Северо-Крымский прогиб. Подводная и надводная эruptionи поставляли значительное количество кремнезема в морской водоем. В районе размещения вулканических очагов сформировалась мощная осадочно-вулканогенная толща. Однако, как следует из данных литологических исследований (Шахотный и др., 1971,

1972; Самарская, 1972; и др.), в пределах самого района вулканической деятельности накопление кремнистых осадков не проходило. Область кремненакопления отодвинута к северу от вулканических очагов (см.рис.2). Она прослеживается в виде узкой длинной полосы широтного направления. Ее размещение связано с районом повышенного гидродинамического режима водного бассейна. Прохождение в этом районе морского течения, которое направлялось с юго-востока (т.е. от геосинклиналии) на запад в сторону Подольской области кремненакопления, существенным образом предопределило географическое размещение накопления кремнистых осадков.

Кремнезем, поступавший в водный бассейн в процессе вулканической деятельности, переносился морским течением в определенном направлении, которое трассируется полосой накопления кремнегубковых осадков. Направленная подвижность водных масс в районе вулканических очагов способствовала активному переносу повышенных порций кремнезема и пирокластики. В районе Подольской области морские течения (а также тропосферный перенос) привнесли тонкий пирокластический материал, а также другие продукты вулканического происхождения. Это обстоятельство заслуживает внимания в связи с решением проблемы цеолитообразования и формирования отдельных разностей глинистых минералов в платформенных осадках мелового возраста.

Поступление богатых порций кремнезема и других биогенных веществ в альбский водоем Причерноморья обусловило пышное развитие кремнегубковой фауны. Богатые ее скопления прослеживались на приподнятых участках морского дна в полосе, проходящей между районом размещения очагов вулканических извержений и суходолом (Украинский щит). В этом районе морского бассейна в позднем альбе сформировалась мощная кремнистая толща, сложенная спонголитами, гезами, опоками, кремнистыми глинами и алеврито-глинистыми породами. Этот комплекс кремнистых пород прослеживается на юном склоне Восточно-Европейской платформы примерно от района Днепровского лимана до Бердянской косы. Литологический профиль по линии скв.Херсонская-22 - скв.Бердянск 2Р иллюстрирует доминирующее участие в разрезе силицитов биогенного и криптобиогенного происхождения, которые в значительной степени образовались под влиянием вулканической деятельности.

Крымская область представляет собой интересный объект, на примере которого можно проследить особенности связи платформенного кремненакопления с вулканической деятельностью в морском бассейне. Довольно наглядно возрастное соотношение между периодами активного вулканизма и накоплением кремнистых осадков. Анализ формаций осадочного чехла Причерноморья показал, что силицитвмещающие образования мелового возраста наиболее широко развиты в теле кремнисто-терригенной подформации (апт-альб). Последняя находится в тесной парагенетической связи с одновозрастной вулканогенно-терригенной подформацией, в составе которой кремнистые осадочные образования не обнаружены. Период активной эruptивной деятельности в Крымской области не совсем совпадает с периодом наиболее интенсивного кремнеобразования. Так, максимум активности вулканической деятельности падает на средний и начало позднего альба (Плахотный и др., 1972). Интенсивное кремненакопление проявилось в позднем альбе и частично в раннем сеномане.

На исследуемой части докембрийской платформы наблюдается некоторая сдвигнутость процессов кремненакопления во времени для отдельных районов. Так, в Причерноморской области спонгиевые осадки (спонголиты, гезы и соответствующие им опоки) начали формироваться в альбе значительно раньше,

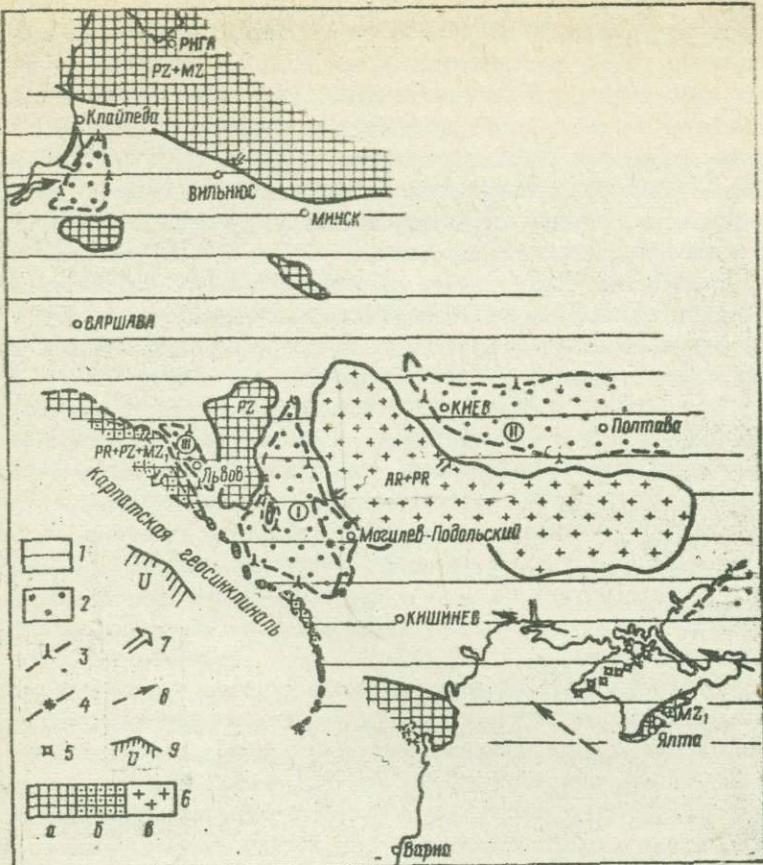


Рис.3. Схематическая карта кремненакопления в раннесеноманском Восточно-Европейском море.

1 - окраинное море; 2 - области кремненакопления: I - Подольская, II - Приднепровская, III - Росточская; 3 - накопление кремнегубковых осадков; 4 - накопление кремнегубковых и планктоногенно-детритовых карбонатных осадков; 5 - очаги извержений; 6 - области денудации, сложенные породами: а - осадочными, б - метаморфизованными, в - кристаллическими; 7 - направление сноса материала; 8 - направления течений; 9 - Карпатский ашвеллинг.

чем их литологические аналоги в Подольской области. При этом кремненакопление в Подольской области продолжалось значительно дольше, чем в Причерноморской. В Подольской области оно развивалось от позднего альба до турона включительно, в Причерноморье - от позднего альта до сеномана. Таким образом, наблюдается определенная асинхронность периодов максимума кремненакопления. Это явление, на наш взгляд, объясняется дефицитом времени для развития процесса биогенного кремненакопления. С появлением нового мощного источника кремнезема, которым стали вулканические очаги в бассейне, и в результате постоянного обеспечения водоема кремнеземом со стороны зоны ашвеллинга появились благоприятные условия для размножения в бассейне организмов - ассимиляторов кремнекислоты. Со временем в бассейне происходит увеличение развития кремнеорганизмов, сопровождающее миграцией отдельных их биоценозов в соседние районы водоема. Следовательно, асинхронность периодов максимума кремненакопления в значительной степени дискретно контролируется самим ходом как геологических, так и биологических процессов.

Ранний сеноман (рис.3). В раннем сеномане трансгрессия расширяется и море показывает новые участки суши. В конце альба и главным образом в начале раннего сеномана проходит значительное опускание западного склона Украинского щита и Белорусского выступа кристаллического фундамента. В связи с нисходящими движениями в районе развития меридиональных и субмеридиональных разломов (Костопольский, Сарненский, Ровенский, Хмельницкий, Ямпольский и др.), осложняющих структуру склона щита, море вторгается в виде широкой полосы в пределы древней суши и отделяет от нее участок суходола, окхватывающий районы современного Росточья и Волыни. Новообразованное надводное поднятие, выделенное нами под названием Росточеского острова, отделилось от суходола в пределах Украинского щита довольно широким морем-проливом (Сеньковский, 1963а). Ширина Подольского моря-пролива, как показали данные по реконструкции палеогеографии, составляла 70-120 км. К юго-востоку от Росточского острова размещался небольшой островок, сложенный силурийскими и девонскими породами, рельеф которого характеризовался наиболее высокими гипсометрическими отметками по отношению к другим близлежащим надводным возвышенностям. В литературе этот остров известен под названием Подольского острова (Пастернак, 1969). Последний на протяжении всего позднего мела и даже во время туронской инфузии, т.е. максимума трансгрессии, не покрывался морем.

В строении Росточского острова принимали участие терригенные и карбонатно-терригенные породы силура, девона и частично карбона. Рельеф острова характеризовался слабой расчлененностью, которая была обусловлена структурно-тектоническими особенностями отложений домезозойского осадочного чехла, собранных в пологие антиклинальные и брахиантиклинальные складки. Остров служил источником сяса незначительного количества терригенного материала.

Подольский пролив был районом сообщаемости водных масс южной и северной частей обширного окраинного моря. Вдоль него направлялись морские течения, которые с юго-востока (Прячное море) и юго-запада (Карпатская геосинклиналь) несли воды, обогащенные кремнеземом и другими минеральными и биогенными веществами. В полесской части морского бассейна течения устремлялись на восток и проходили вдоль северных и северо-восточных берегов суши Украинского щита (районы Приднепровской области кремени на копи и я). Сеноманская трансгрессирующая море, очевидно, проникало в северные районы водоема и через другие более узкие проливы, находившиеся на современной территории Украинского щита. Однако в связи с отсутствием фактического каменного материала пока что нельзя наметить их местонахождение.

Морской водоем раннего сеномана характеризовался активным гидродинамическим режимом, хорошей аэрацией водных масс и прохождением сильных морских течений. По сравнению с другими этапами меловой седиментации раннесеноманско время ознаменовалось поступлением в морской бассейн наиболее высокого количества терригенного материала. В составе последнего основную роль играл обломочный кварц. В седиментационном бассейне широко проходили процессы образования глауконита и фосфоритов. Аутигенный глауконит наряду с обломочным кварцем становится основным компонентом, разбавляющим биогенный кремнезем в осадках. Это, в свою очередь, привело к формированию таких весьма характерных для нижнего сеномана пород, как песчанистые

или алевритистые халцедоновые спонголиты с глауконитом, кристобалит-халцедоновые и халцедоновые гезы, песчанистые халцедонолиты, кристобалит-глауконит-кварцевые алевролиты и алевролиты, пески и песчаники с кристобалит-халцедоновым или халцедоновым цементом. Благоприятная палеогеографическая и гидродинамическая обстановка содействовалаышнему развитию в бассейне губковой фауны. В Росточской и Подольской областях на фоне терригенной седиментации проходило интенсивное формирование кремнистых осадков. Широких размеров оно также достигло в Приднепровской области кремненакопления (Каневское Поднепровье).

В связи со структурной перестройкой региона в раннем сеномане значительно расширилась площадь Подольской области кремненакопления. Кремнистые осадки накапливаются не только в ее южных районах (Молдавия, Приднестровье, Прикарпатье), а и в пределах широкой полосы Подольского пролива. В этой части бассейна наряду с биогенным кремнеземом в донные осадки поступал в повышенных количествах терригенный материал. Биогенный кремнезем здесь был намного больше разбавлен кварцевым (терригенным) SiO_2 , чем в осадках южных районов морского бассейна. В пределах Подольского моря-пролива формируются в основном гипоспонгиеевые силикаты, а также песчаники с халцедоновым или кристобалит-халцедоновым цементом, вмещающие скелетные остатки губок.

В более глубоководных частях бассейна в юго-восточной части Подольской области кремненакопление проходило на фоне интенсивного накопления карбонатных осадков (Могилевское Приднестровье). В бассейн поступало минимальное количество обломочного материала, содержание которого в карбонатных и кремнистых породах нижнего сеномана составляет 5 - 10%. В юго-восточной периферийной части Подольской области кремненакопление биогенный кремнезем (скелеты губок) поступал в донные осадки наряду с planktogenным карбонатным материалом (кокколиты, фораминиферы и др.). Незначительные количества силикатного и кварцевого (терригенного) SiO_2 , участвовавших в процессах породообразования, привели к формированию своеобразного в литологическом отношении комплекса карбонатно-кремнистых пород - конкремионных и желваковых спонголитов и халцедонолитов с промежуточной массой известковых пород, которыми сложена переходная толща нижнего сеномана юго-западного склона щита (см.рис.10).

В Причерноморской области кремненакопление в раннем сеномане постепенно затухает, что было связано с кратковременным перерывом в осадконакоплении в конце альба и начале сеномана. Разрез сеномана начинается терригенными породами, в составе которых в значительном количестве отмечаются аутогенные минералы кремнезема. В отдельных районах в разрезе нижнего сеномана выступают спонголиты и опоки, а также силицифицированные глинистые образования (скв. Большеклиновская I-P, скв. Херсонская 22 и др.). В конце раннего сеномана значительно возросло накопление карбонатных осадков, породообразователем которых был карбонат кальция, в основном planktonного происхождения. Нисходящие движения, затруднившие фундамент осадочного чехла Причерноморья (Крымский меловой прогиб) и Молдавской впадины, обусловили значительное углубление седиментационного бассейна. В его пределах повсеместно стали накапливаться карбонатные planktogenные осадки с примесью глинистого материала.

В Крымской области в раннем сеномане активность вулканической деятельности значительно падает, но все же этот район остается заметным ге-

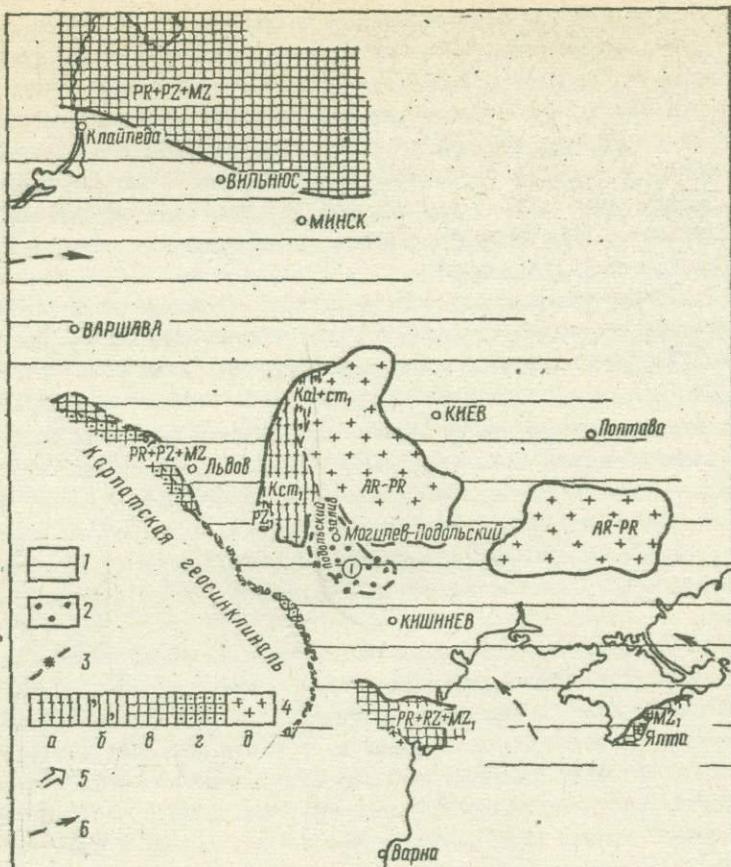


Рис.4. Схема распределения кремнистых осадков в поздне-сеноманском Восточно-Европейском море.

1 - окраинное море; 2 - области кремненакопления:
I - Подольская (Подольский залив); 3 - диатомо-хистрико-
сфера-губковое кремненакопление с планктогенным карбона-
томакоплением; 4 - области денудации, сложенные порода-
ми: а - кремнистыми, б - хемогенно-терригенными, в -
осадочными других типов, г - метаморфизованными, д -
кристаллическими; 5 - направления сноса материала; 6 -
направление течений.

нератором эруптивного вулканогенного материала. Отдельные его компоненты продолжали поступать в морской водоем и течениями направленно переносились в северо-западные районы. Поступление тонкой пирокластики в осадки раннеоценоманского моря, по всей вероятности, повлияло на прохождение определенных процессов аутигенного минералогенеза. В частности, это могло способствовать формированию аутигенных цеолитов.

Поздний сеноман (рис.4). Дифференциальные тектонические движения, которыми в позднем сеномане была охвачена юго-западная окраина платформы, привели к затоплению морскими водами Росточского острова. Восходящим движением подверглась территория, прилегающая к Украинскому щиту (западный склон). На дневную поверхность была выведена значительная площадь накопления терригенно-кремнистых осадков нижнего сеномана. Тектонические движения привели к значительному обмелению морского бассейна. В нем повсемест-

во начали накапливаться карбонатные осадки. Среди последних широко развиты органогенно-детритовые карбонатные образования, сложенные обломками иноцерамов (призмами иноцерамов). Из них сформировались очень характерные детритовые иноцерамовые известняки. Последние широко распространены на территории Европы (Sujkowski, 1931; Бушинский, 1954; Пастернак, 1959; Сеньковский, 1968). На Волынско-Подольской плате они содержат повышенный процент фосфатного вещества ($P_{2}O_5$ - 0,3 - 6,5%). На фоне повсеместной карбонатной седиментации накопление кремнистых осадков отмечалось только в Подольской области.

В более позднее время сеноманской эпохи кремнистые осадки вновь начали широко накапливаться на юго-западном склоне щита совместно с карбонатным планктогенным материалом. При изучении вещественного состава кремнистых и кремнисто-карбонатных пород верхнего сеномана юго-западного склона щита видно, что в процессе кремнеобразования наряду с кремнегубковым материалом принимали участие и такие планктогенные кремнистые формы, как диатомовые водоросли, силикофлягелляты и хистрикосфера. Однако их скелетные остатки подверглись почти полному растворению в процессе диагенетической переработки карбонатно-кремнистых осадков. В связи с этим лишь в отдельных случаях в породах можно наблюдать силикофлягелляты и хистрикосферы. Диатомей удалось обнаружить под электронным микроскопом (Сеньковский, Шуменко, 1972).

Накопление кремнисто-карбонатных осадков, из которых в дальнейшем на определенных стадиях породообразования сформировались трепелы и подстилающие их кремнеземные известняки, проходило в основном в подольско-молдавской части морского водоема. В седиментационный бассейн почти прекратился привнос терригенного материала из суши. Это было связано со слабым развитием речной сети (или ее отсутствием) на островных поднятиях (Украинский щит). Трепелы и подстилающие их кремнеземные известняки верхнего сеномана Среднего Приднестровья и Северной Молдавии представляют собой весьма бедные образования по отношению к терригенному материалу. Содержание последнего различно: от долей до 1%. Терригенный материал представлен зернами кварца мелкоалевитовой фракции и глинистыми образованиями.

Наличие мизерного количества терригенного материала в карбонатных и кремнистых осадках, которые сформировались вблизи суши, подтверждает предположение о том, что из Украинского щита он поступал в седиментационный бассейн в весьма незначительных количествах. Минералогические исследования показали, что глинистая составляющая кремнистых известняков и трепелов представлена в основном минералами группы гидрослюды. Примеси каолинита отмечаются лишь спорадически и в незначительном количестве. При этом породы также весьма бедны аксессорными минералами, входящими в состав тяжелой фракции. Последние представлены единичными зернами циркона, турмалина, граната (Сеньковский, 1963б).

Таким образом, данные фактического материала не дают основания считать источником кремнезема в позднем сеномане выветрелые породы островного поднятия, которое охватывало незатопленную часть кристаллического щита. Развитие фауны и флоры с кремниевой функцией в бассейне можно объяснить привносом кремнезема водами, поступавшими с Крымско-Кавказской геосинклинальной областью. Рост кордильер в Карпатском флишевом бассейне в сеномане значительно уже преграждал поступление океанских вод, богатых кремнеземом. Поставщиком последнего в окраинное море оставались морские

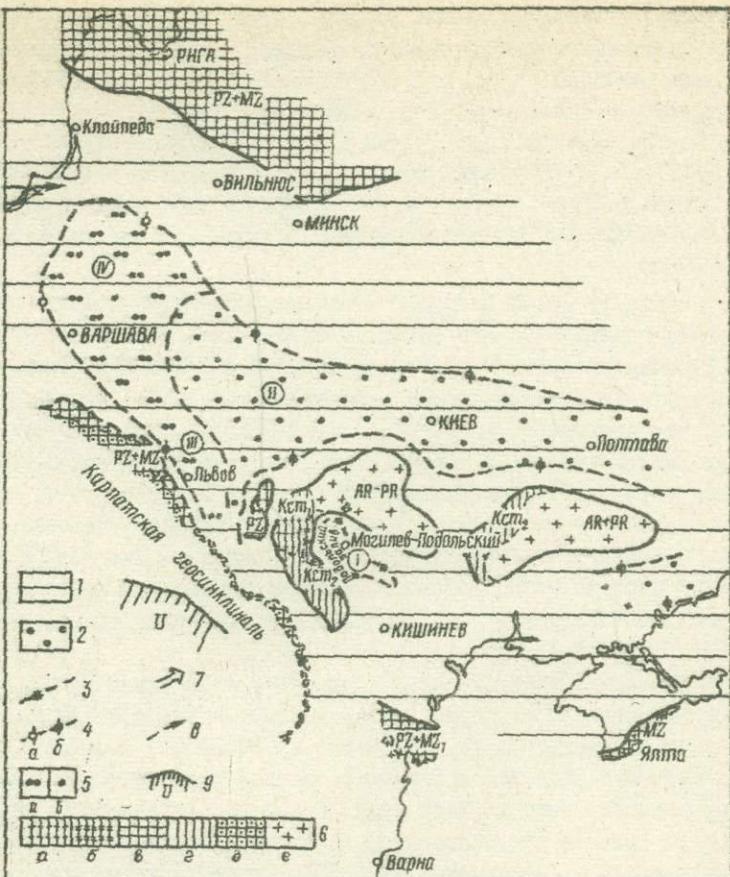


Рис.5. Схематическая карта кремненакопления в туронском Восточно-Европейском море.

I - окраинное море; 2 - области кремненакопления: I - Подольская (Подольский залив), II - Полесско-Приднепровская, III - Росточская, IV - Мазурская; 3 - губково-кистрикосфера-диатомовое кремненакопление с планктогенным карбонатонакоплением; 4 - планктогенное карбонатонакопление: а - с незначительным радиоляриево(?) - диатомово(?) - губковым кремненакоплением, б - со спорадическим планкточлененным кремненакоплением; 5 - районы формирования: а - шертов, кристобалит-халцедоновых кремней, б - конкремионных халцедоновых и халцедон-кварцевых кремней; 6 - области денудации, сложенные породами: а - кремнистыми, б - кремнистыми и кремнисто-карбонатными, в - осадочными других типов, г - карбонатными, д - метаморфизованными, е - кристаллическими; 7 - направления сноса материала; 8 - направления течений; 9 - Карпатский аввеллинг.

течения, которые направлялись с юго-восточных районов Тетиса в сторону Причерноморья. Такие течения заносили с океана значительные массы диатомовых водорослей. Последние скапливались в спокойных заливах или бухтах позднесеноманского и раннетуронского моря и вместе с карбонатным планкточлененным материалом выпадали в осадок. Одним из таких районов богатого скопления скелетных остатков диатомовой флоры и других планкточленных кремнеорганизмов был Подольский залив.

Турон (рис.5). В туроне меловая трансгрессия достигает максимума. Не покрытными морем остаются весьма небольшие островные поднятия в пределах Ук-

районного щита. Однако имеются основания допускать, что на определенном этапе (слои с *Pythonella ovalis*) произошло полное затопление морскими водами приподнятой части щита. Слабыми восходящими движениями были затронуты только районы междуречья Прута и Днестра.

В конце сеномана-начале турона из-под уровня моря на дневную поверхность выходит часть территории Буковинского поперечного поднятия, которое соединилось с островным поднятием, размещенным в пределах щита. Возникает суходол в виде острова подковообразной формы с широким Подольским заливом, открытым в сторону южной части окраинного моря. Новая географическая обстановка привела к выпадению отложений туронского возраста из разреза мела в отдельных районах Прут-Днестровского междуречья (Букатчук и др., 1968). Возникшее островное поднятие в определенной степени разделяло седиментационный бассейн, что и отразилось на количественном распределении осадков и их вещественном составе. Наиболее наглядно это проявилось на территории юго-западной окраины платформы. В то время как в седиментационном бассейне, размещенном к северу от подковообразного Буковинско-Подольского острова, накапливались чистые высококарбонатные осадки (Волынь-Подолье, Росточье), в Подольском заливе наряду с карбонатным planktonенным материалом проходило интенсивное кремненакопление. Подольский залив, который раскрывался в сторону Тетиса, представлял собой своеобразную ловушку, в которой продолжала скопляться масса planktonных кремнеорганизмов (диатомовые водоросли и др.), привносимых морскими течениями с юга.

Богатое накопление карбонатно-кремнистых илов стало исходным материалом для образования глобулярных силицитов (трепель Среднего Приднестровья). В литолого-генетическом отношении они являются своеобразным феноменом. Дело в том, что нигде в юго-западной части платформы литологических аналогов сеноман-туронских трепелов не обнаружено. Трепель локально развит только на юго-западном склоне щита. Отсутствие скелетных остатков макрофaуны, высокая минеральная чистота кремнистых образований, наличие своеобразных структурно-текстурных особенностей (высокая пористость, отсутствие слоистости, глобулярная структура порообразующей массы, низкая степень ее уплотнения и цементации и др.) подтверждают предположение о формировании этих образований в специфических условиях. Такими могли быть условия седиментации в спокойном заливе, окруженном островной сушей, которая характеризовалась довольно сглаженным рельефом, незначительно приподнятым над уровнем моря.

Толстый палеонтологически немых трепелов заканчивается разрез меловых отложений на юго-западном склоне Украинского щита. С большим стратиграфическим перерывом их перекрывают терригенно-карбонатные осадки сарматы, в связи с чем нет фактических данных, на основании которых можно было бы более точно определить время выхода данной территории из-под уровня моря. Процессами денудации, а также в результате крупнейшей тортонской трансгрессии была разрушена и размыта значительная часть меловых отложений. Проведенные петрографические и литолого-палеогеографические исследования дают основание утверждать, что в пределах Среднего Приднестровья в районе развития трепелов (Подольский залив) седиментация карбонатно-кремнистого материала продолжалась и во время накопления питонелловых ("олигостегиновых") известковых илов. Последние, очевидно, представляют собой наиболее глубоководные образования мелового моря.

В обширных районах седиментационного бассейна (Волыно-Подольская плита, Львовско-Люблинский прогиб и смежные с ними территории), расположенных к северу и северо-западу от островных поднятий (Украинский щит и его юго-западный склон), проходило интенсивное накопление карбонатных осадков, сопровождавшееся незначительным кремненакоплением. Слабо выраженное, имеющее спорадический характер накопление кремнистых осадков также отмечалось в Полесско-Приднепровской области и кремненакопления. Из фактического материала видно, что в процессе накопления карбонатных осадков турона лишь на отдельных кратковременных геологических этапах в состав донных отложений поступали богатые массы кремнистого материала. С такими этапами связано формирование стратиграфически выдержаных горизонтов конкреционных кремней. Спорадические находки пиритизированных скелетов губок в конкреционных кремнях свидетельствуют об участии в их формировании также и спонгиевого материала. Но это еще не говорит о том, что именно последний был единственным источником SiO_2 .

Пиритизированные остатки губок могли быть лишь своеобразными центрами сегрегации растворенного биогенного кремнезема. Неоднократно повторяющиеся вспышки поступления в донные отложения повышенных количеств кремнезема на фоне общего, весьма интенсивного накопления высококарбонатного планктогенного материала, очевидно, следует объяснить выпадением в осадок на определенных геологических этапах повышенного количества легкорасторимых скелетных остатков кремнеорганизмов. В составе последних ведущую роль могли играть диатомовые водоросли и радиолярии. Специальные палеонтологические работы по изучению радиолярий меловых отложений рассматриваемой территории не приводились. В шлифах халцедоновых кремней нам удалось неоднократно обнаружить отдельные формы радиолярий, а также их реликты (район Кременца, Щуравич и др.). Диатомовые водоросли в конкреционных кремнях пока не удалось установить, хотя с этой целью автор провел комплекс литологических работ с использованием электронного микроскопа.

Важное значение для подтверждения концепции об участии планктогенного кремнезема в формировании конкреционных кремней имеют находки в них радиолярий. Радиоляриевая фауна, диатомовые и другие кремнеорганизмы могли в повышенных количествах приноситься морскими течениями в Восточно-Европейское окраинное море. При благоприятных палеогеографических условиях, в эпоху повышенной сообщаемости водоемов (отсутствие рельефных барьеров, относительно низкая приподнятость кордильер во флишевом бассейне, наличие течений и др.) из геосинклинали в окраинное море могли проникать радиолярии и другие планктогенные кремнеорганизмы. Морские течения придавали разносу биогенного материала направленный характер. Этим, очевидно, и объясняется полосообразное накопление туронских кремнистых осадков вдоль склона Украинского щита.

Г.И.Бушинский (1954), рассматривая источник кремнезема для формирования конкреционных кремней в отложениях мела Днепровско-Донецкой впадины, также допускает участие планктогенных форм кремнеорганизмов (диатомей, радиолярий, перидиней) наряду с кремнеземными губками. Последние, по мнению Г.И.Бушинского, играли основную роль в образовании меловых кремней Днепровско-Донецкой впадины.

В Росточской и Мазурской областях кремненакопления в значительных количествах в осадок поступал кремнегубковый материал наряду с накоплением карбонатных образований. Кремнисто-карбонатные осадки, вмещающие бога-

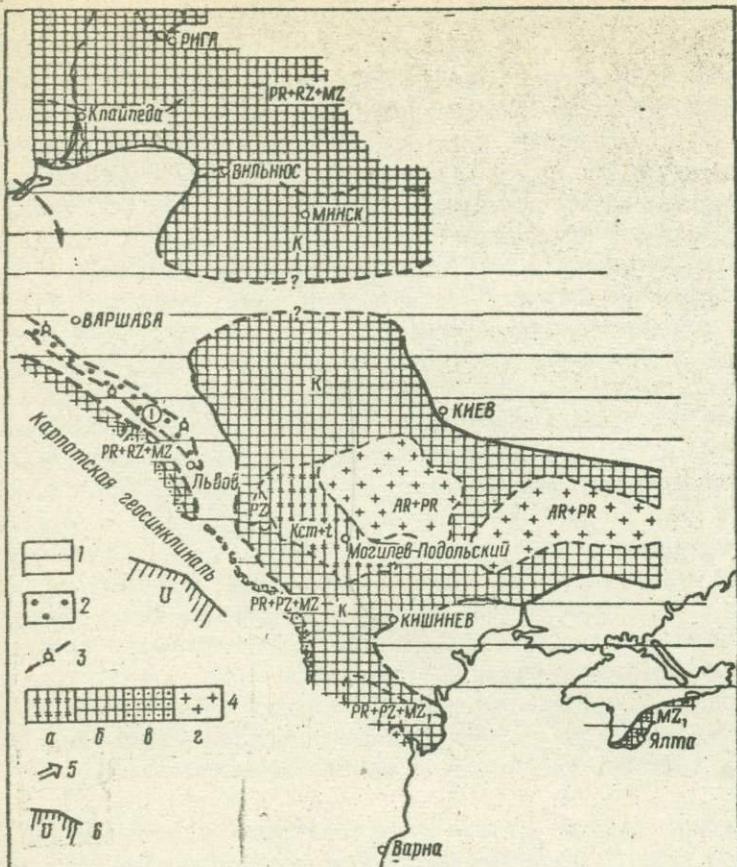


Рис.6. Схематическая карта кремненакопления в раннем мaaстрихтском Восточно-Европейском море.

1 - окраинное море; 2 - Росточская область кремненакопления; 3 - планктогенное карбонатонакопление с незначительным накоплением кремнегубковых осадков; 4 - области денудации, сложенные породами: а - кремнистыми и кремнисто-карбонатными; б - осадочными других типов, в - метаморфизованными, г - кристаллическими; 5 - направления сноса материала; 6 - Карпатский апвеллинг.

тые скопления тонкораздробленных скелетных форм кремневых губок, были исходным материалом для образования кремнеземных спикуловых известняков и карбонатных гез. Развитие в кремнисто-карбонатной толще турона западного Росточья (привислянский турон, окрестности Аннополя и др.) отдельных горизонтов черных хальцедоновых кремней, в составе которых нет остатков кремнеорганизмов, очевидно, также связано с периодическим выпадением в осадок повышенных количеств легкорастворимых скелетных форм планктональных кремнеорганизмов.

В посттуронскую эпоху - на протяжении коньякского, сantonского и кампанского времени проходит миграция Росточской области кремненакопления в северо-западные районы мелового бассейна (Польско-Литовская синеклиза, Щецинско-Могилевская мульда). В платформенном меловом бассейне юго-запада Европейской части СССР накопление кремнистых осадков возобновилось только в раннем мaaстрихте.

Ранний маастрихт (рис.6). Регрессия моря, которая началась во второй половине позднего мела, привела к образованию обширной суши. Последняя занимала районы Украинского щита, Волыно-Подольской и Молдавской плит, а также юго-восточную часть Предкарпатского прогиба. Значительных размеров достигает Североевропейская суши. В районе Полесской седловины она отделялась проблематичным проливом от суходола, охватывающего юго-западные районы СССР. Морской водоем на юго-западе Европейской части СССР прослеживался к западу примерно от линии Вильнюс - Кобрий - Сокаль - Ходоров. На юге он, очевидно, соединялся с геосинклиналью отдельными проливами в районе прохождения Саномирско-Добруджинской остронной гряды. В маастрихте значительная часть гряды на Буковине была присоединена к платформенной области.

Тектоническая активность Карпатской геосинклинали отразилась на размещении осадков в смежных районах платформенного бассейна. В пределах Львовско-Люблинского прогиба седиментационные комплексы прослеживаются в основном параллельно Карпатскому флишевому бассейну. В виде узкой полосы юго-западного простирания также проходит зона накопления кремнегубковых осадков. Поступление с суши повышенного количества терригенного материала привело к значительному разбавлению биогенного кремнезема в донных отложениях. В связи с интенсивным накоплением карбонатного материала на отдельных этапах седиментации участие биогенного кремнезема имеет замаскированный характер. Тектонические подвижки, которые периодически проявлялись в районах Карпатской геосинклинали и в прилегающих к ней районах суши (Лемайский массив и др.), привели к формированию своеобразной слоистой толщи терригенно-карбонатных пород. Последняя характеризуется чередованием слоев мергельных, кремнисто-карбонатных и карбонатно-терригенных пород (см. рис.13).

Литологическое изучение разреза пород маастрихта окрестностей Равы-Русской показало четкое переслаивание слоев мергелей со слоями карбонатных спонголитов, спикуловых известняков и карбонатных гез. Аналогичный тип разреза отложений маастрихта наблюдаем в восточных районах Польши в окрестностях населенных пунктов Станиславова и Терештоля. В спонгиевых карбонатных породах этого района отмечается значительно большее, чем в разрезе Равы-Русской (карьер с. Потельчи), содержание аутогенного глауконита, а также цеолитов (клиноптилолит). Кластический материал (кварц) представлен зернами более крупных размеров. Это позволяет допускать существование повышенного гидродинамического режима в западных районах Росточской области кремненакопления.

Поздний маастрихт (рис.7). В позднемаастрихтском окраинном море область кремненакопления значительно расширилась. В пределах Росточной и Мазурской областей кремненакопления на фоне накопления терригенных и карбонатных осадков в донные осадки периодически поступают повышенные количества биогенного кремнезема. Литологическими исследованиями верхнемаастрихтских кремнистых пород Люблинщины установлено значительно меньшее участие в них кремнегубкового материала. Терригенный материал представлен более тонкими фракциями. В подчиненном количестве отмечается кластический кварц. В отдельных стратиграфических горизонтах разреза верхнего маастрихта прослеживаются высококремнистые трепелоподобные кристобалитовые силикаты, содержащие незначительное количество терригенного материала (вторичные опоки Лехувки, Пиотrkova Любельского, Гуры Чулавской и др.). Отложения верхнего маастрихта бассейна р. Вислы характеризуются более тонкой слой-

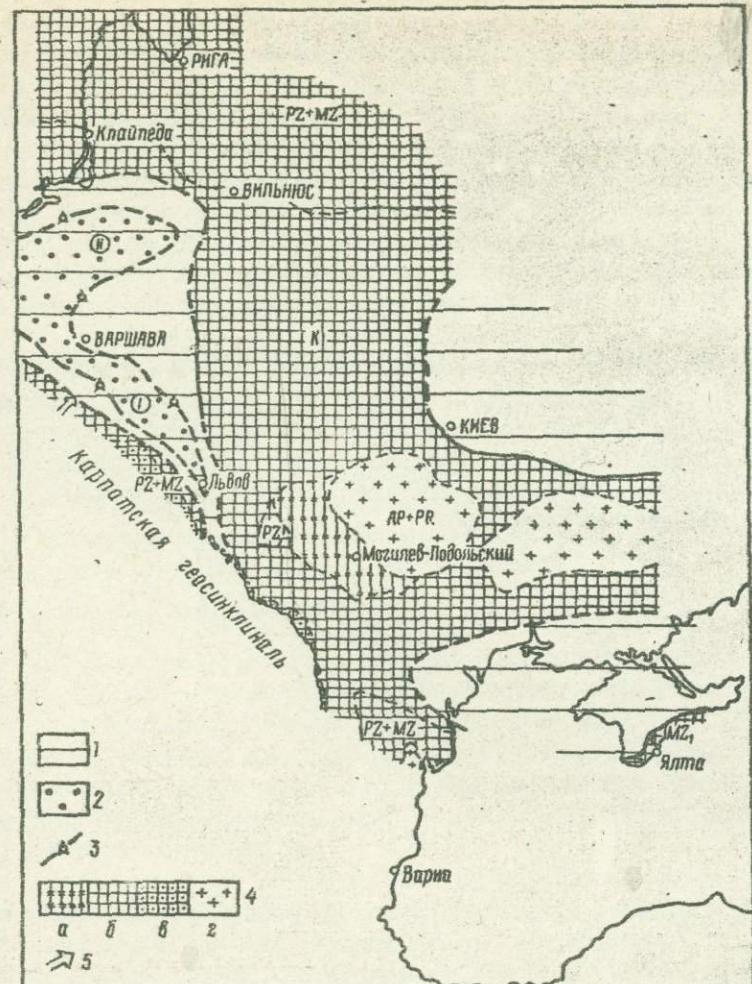


Рис.7. Схематическая карта кремненакопления в позднемаастрихтском Восточно-Европейском море.

I - окраинное море; 2 - области кремненакопления:
I - Росточская, II - Мазурская; 3 - планктогенное карбонатнокомплекс с незначительным накоплением кремнегусковых осадков; 4 - области денудации, сложенные породами: а - кремнистыми и кремнисто-карбонатными, б - осадочными других типов, в - метаморфизованными, г - кристаллическими;
5 - направления сноса материала.

стостью. В окрестностях Пулав и Каземежа (р. Висла) породы верхнего маастрихта представлены чередованием кристобалит-кальцитовых спонголитов, мергелий, кремнеземных спикуловых известняков и глинистых известняков. Слой спонголитов мощностью 1-2 м переслаиваются с известняками мощностью 0,2-0,5 м. Мергелий выступают значительно реже в виде отдельных слоев мощностью 0,5-2 м.

В конце маастрихта и главным образом в дате - раннем монте море покидает юго-западный склон Восточно-Европейской платформы, мигрируя в се-

веро-западном направлении. Территория современного Предкарпатского прогиба, Украинского щита и его Волынь-Подольского моноклинального склона составляла обширную сушу. Таким образом, в пределах этой части территории прекращается сообщаемость морей бассейна Атлантического океана с Тетисом. В раннеремонтское время связь Тетиса с бассейном Атлантического океана осуществлялась через море-пролив, размещенное вдоль северного и северо-восточного склонов Украинского щита (Макаренко, 1973). Согласно представлениям К. Пожарской (1966), связь этих двух океанских бассейнов проходила в пределах современной территории юго-западной окраины докембрийской платформы и Предкарпатского прогиба. Фактический материал, имеющийся в нашем распоряжении, показывает более убедительной концепцию, высказанную Д. Б. Макаренко (1973).

Отложения датского возраста прослеживаются в Люблинском прогибе (бассейн Вислы), а также в некоторых районах Польско-Литовской синеклизы (Розагувак, 1962). Кремнисто-карbonатные образования распространены в основном в бассейне среднего течения Вислы (между Любlinом, Казимежем, Жебраком и Варшавой). Представлены они переслаиванием карбонатных и акарбонатных гес с известняками и мергелями.

ФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КРЕМНИСТЫХ ТОЛЩ

В разрезе осадочного чехла юго-запада Восточно-Европейской платформы в прилегающей части Предкарпатского прогиба в платформенных образованиях мезозоя и кайнозоя развиты силициты, особенно среди отложений глауконит-меловой (альб-даний) и терригенно-карбонатной (палеоцен-неоген) формаций. В отложениях осадочных формаций байкальского, каледонского и герцинского тектонических циклов силициты не установлены.

Глауконит-меловая формация мезозоя

Глауконит-меловая формация юго-запада Восточно-Европейской платформы и сопредельной части Западно-Европейской платформы охватывает осадочные образования возрастом от среднего альба до дания включительно. В ее составе выделяются опоковая, кремнисто-меловая и мергельно-гезовая подформации. Каждая из названных подформаций сложена характерным парагенезом пород. Строение глауконит-меловой формации верхнего мезозоя юго-запада европейской части СССР представлено на рис. 8.

На Волыно-Подольском окончании Восточно-Европейской платформы отложения глауконит-меловой формации прекрасно обнажаются в долине реки Днестр, а также в его левых притоках: Русава, Мурафа, Лядова, Калюс, Иван, Ушица, Студеница, Ничлава, Збруч, Серет, Золотая Липа и др. Образования альбского, сеноманского, туронского, коньякского, сантонского, кампанского и маастрихтского ярусов были вскрыты многочисленными скважинами в Львовско-Люблинском прогибе. В прилегающих районах Западно-Европейской платформы типовый разрез отложений от альба до дата обнажается на территории Польши в долине Вислы от Аннополя до Пулав. Характерный разрез верхней части формации (дат) отмечается в окрестностях с. Бехотница.

Опоковая подформация включает образования альба и сеномана, которыми начинается разрез мощной толщи отложений мелового возраста. Основными парагенезами данной подформации являются спонголиты, опоки, трепелы, гезы, пластовые халцедонолиты, глауконитовые пески, песчаники, алевролиты и фосфориты. Подформация характеризуется двухслойным строением: внизу - толща спонголитов и опок с весьма характерным базальным слоем фосфоритоносных глауконитовых песков (II фосфоритовый горизонт), вверху - песчано-гезовая толща с пластами глауконитовых песков (II и III горизонты глауконититов). Подформация несколько изменчива в латеральном отношении. Наиболее полный комплекс членов ее парагенеза развит на юго-западном склоне Украинского щита. В западном и юго-западном направлениях тело подформации характеризуется значительно меньшими мощностями и глубоко скрывается под образования кремнисто-меловой подформации. В восточном и юго-восточном направлениях опоко-

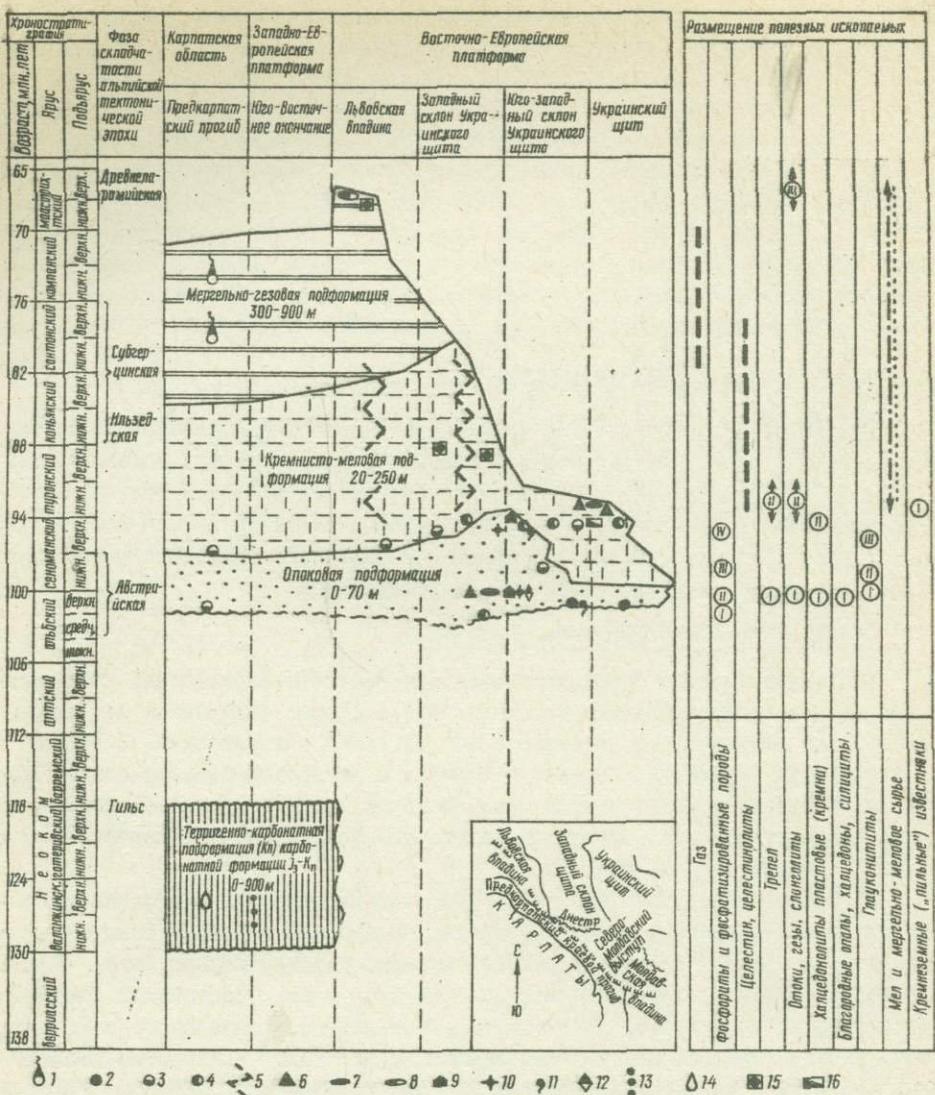


Рис.8. Схема строения осадочных формаций верхнего мезозоя и размещения полезных ископаемых на юго-западе Восточно-Европейской платформы и смежных районах.

1 - природный газ; 2 - фосфориты конкреционные (перестяженные); 3 - фосфориты желваковые; 4 - фосфатизированные карбонатные породы (инопирамовые известняки, ракушечники) и фауна (аммониты, моллюски, губки и др.); 5 - жильный целестин; 6 - трепел; 7 - опоки и кристобалитовые спонголиты; 8 - вторичные опоки и гезы; 9 - пластовые хальценолиты; 10 - проявление благородных опалов и халцедонов; II - глауконит; 12 - проявление баритовой минерализации; 13 - железистые солитовые известняки; 14 - выделения пиробитума; 15 - писчий мел и мергельно-меловые породы; 16 - кремнеземистые известняки (облицовочные "пильные" известняки).

вая подформация замещается кремнисто-меловой подформацией. Замещение подформаций проходит на весьма небольшом расстоянии. Отдельные члены опоковой подформации (спонголиты, глауконитовые пески с фосфоритами и др.) вклиниваются в кремнисто-меловую подформацию, что весьма четко прослежи-

вается на территории Молдавской плиты. В этом направлении содержание глауконита в породах, и в частности самих глауконитовых пород, постепенно уменьшается, и, наоборот, увеличивается парагенетический ряд глинисто-известковых и кремнисто-известковых пород, составляющих периферийные члены нижней части кремнисто-меловой подформации. Мощность подформации достигает 70 м.

Кремнисто-меловая подформация представлена богатым комплексом литологических разновидностей известковых и кремнистых пород. Главные породы этой подформации - писчий мел, питонелловые, иноцерамовые и мелоподобные известняки, халцедоновые конкреционные кремни и кристобалит-кальцитовые шерты*. Разрез подформации на западе Украинского щита начинается мелоподобными известняками (сеноман), переходящими в писчий мел (сеноман, турон). На западном склоне Украинского щита и в Галицийской складчатой области рифейд и каледонид отзвуки австрийской фазы складчатости обусловили выпадение из разреза значительной части сеноманских отложений, и данная подформация повсеместно начинается фосфоритоносными дегритовыми иноцерамовыми известняками. Мощность подформации различна: от 20 (восточное Подолье) до 250 м (Росточье).

Кремнисто-меловая подформация вверх по разрезу постепенно сменяется мергельно-гезовой подформацией, охватывающей осадочные образования сантони, кампана, маастрикта и дания. Начиная с низов сантонова в ее разрезе все чаще появляются глинистые карбонатные породы в парагенезе с известковистыми и кремнеземсодержащими глинистыми и глинисто-карбонатными породами (мергели, кремнистые мергели). В сантоне и кампании Львовского прогиба последние доминируют. В верхней части подформации развиты глауконитсодержащие спонгиеевые кремнеземно-карбонатные породы (известковистые спонголиты, спикуловые кремнеземовые известняки), кремнеземисто-глинистые и кремнеземистые известняки. Гипергенно измененные их разности, слагающие кору выветривания маастриктических и дат-монтеских отложений, представлены известковистыми гезами и вторичными опоками. Рассматриваемая подформация в западных районах (северо-западная часть Внешней зоны Предкарпатского прогиба) фациально изменчива. Сантон-кампанская мергельная порода замещается мощной толщей псаммитовых пород (литология "угерских песчаников"), с которыми связаны промышленные скопления газа (Угерско, Бильче-Волица, Малая Горожанка и др.). Мощность подформации составляет 300-900 м.

В составе глауконитов меловой формации силициты развиты весьма неравномерно. В одних литолого-стратиграфических комплексах они играют основную роль, слагая отдельные толщи, горизонты или пласты, в других - выступают в незначительном количестве и представлены весьма малым набором литологических разновидностей.

Опоковая подформация

По особенностям фациального развития литологических комплексов пород, парагенеза их генетических разновидностей и условиям формирования опок-

* Термин *шерт* автор использует в понимании Л. Кайе (1929) и З. Суйковского (1931) для выделения своеобразной литологической разновидности верхнемеловых метасоматических кремней халцедон (кристобалит)-кальцитового состава с органогенной структурой. Шерты приурочены к определенным литофациям мергельно-меловых пород, где залегают в виде стяжений или пластово-линзовидных тел, дискретно переходящих во вмещающие образования. Окрашены в палевый или пепельный цвет, на изломе обнаруживают фарфоровидное строение. Твердость породы - 4-7 (по шкале Мооса). В литогенетическом отношении близки к океанским порцеланитам.

вая подформация характеризуется двуслойным строением. Осадочные образования средне-верхнего альба составляют ее нижнюю часть, выделяемую нами в альбский комплекс подформации; образования нижнего сеномана – верхнюю часть, представляющую нижнесеноманский комплекс подформации.

Основными составляющими альбского комплекса являются силициты и смешанные хемогенно-терригенные породы (глауконит-кварцевые и кварц-глауконитовые алевролиты, алевриты, пески и песчаники) (рис.9). Типичные обломочные породы распространены ограниченно. Чистые карбонатные породы отмечаются спорадически в виде реликтовых образований, уцелевших при кремниевом метасоматозе известняковых пород. Своеобразными отложениями, распространенными локально, является литофация ишанково-эхинодерматовых песчанистых известняков.

Среди силицитов наиболее широко распространены спонгиевые разности, которые представлены кристобалитовыми и халцедоновыми спонголитами и гезами. В незначительном количестве в составе комплекса выступают опоки и трепелья. Они находятся в тесном взаимоотношении со спонгиевыми силицитами.

На исследуемой территории выделяются Подольская и Полесская области развития образований альбского комплекса. В пределах каждой из них в строении силицитсодержащих комплексов участвуют характерные литологические разновидности кремнистых, терригенных и других типов пород, образующие определенные ассоциации.

Подольская область развития альбского комплекса силицитсодержащих образований охватывает территорию Волыно-Подольской (макроклинический склон) и Молдавской плит, а также буковинскую часть Предкарпатского прогиба. Характерными породами альбского комплекса Подольской области являются кристобалитовые спонголиты, гезы и опоки. В составе этих пород отмечается очень малое содержание терригенного материала. Отсутствие аутигенного глауконита в кристобалитовых спонголитах и развитие пластовых метасоматических кремней (халцедонолитов) в опоко-спонголитовой толще придают альбскому комплексу опоковой подформации те черты, которыми он отличается от альбского комплекса Полесской области.

Кристобалитовые спонгиевые силициты (спонголиты, гезы) и связанные с ними опоки, составляющие толщу спонгиевых силицитов, наиболее широко распространены на широком Буковинском поперечном поднятии. Так, на среднем Припрутье мощность толщи спонгиевых силицитов достигает 50 м. В направлении к Украинскому щиту мощность уменьшается, составляя на Хмельницком и Тернопольском Приднестровье 2–20 м. Здесь в каньоновидной долине Днестра от сел Худыковцы до с. Козлова, а также в обнажениях левых притоков Днестра – Збруча, Тарнавы, Студеницы, Жванчика, Ушицы, Суржавы и Калюса великолепно выражено строение толщи спонгиевых силицитов альбского комплекса.

В толще кристобалитовых спонголитов опоки образуют крупные линзы и пластины, а также тела неправильной формы протяженностью от нескольких десятков метров до нескольких десятков километров. Взаимоотношение этих пород в пространстве хорошо прослеживается в районе сел Бакоты, Козлова, Нивры, Дарабан, Купина. По простиранию пласта опоки иногда переходят в трепелья (Калис, Слободка Китайгородская, Марьиновка, Нивра).

Наиболее типичные опоки распространены среди образований верхнего альба и прослеживаются на территории Хмельницкого, Тернопольского и Черновицкого Приднестровья. Они выходят на дневную поверхность в многочисленных

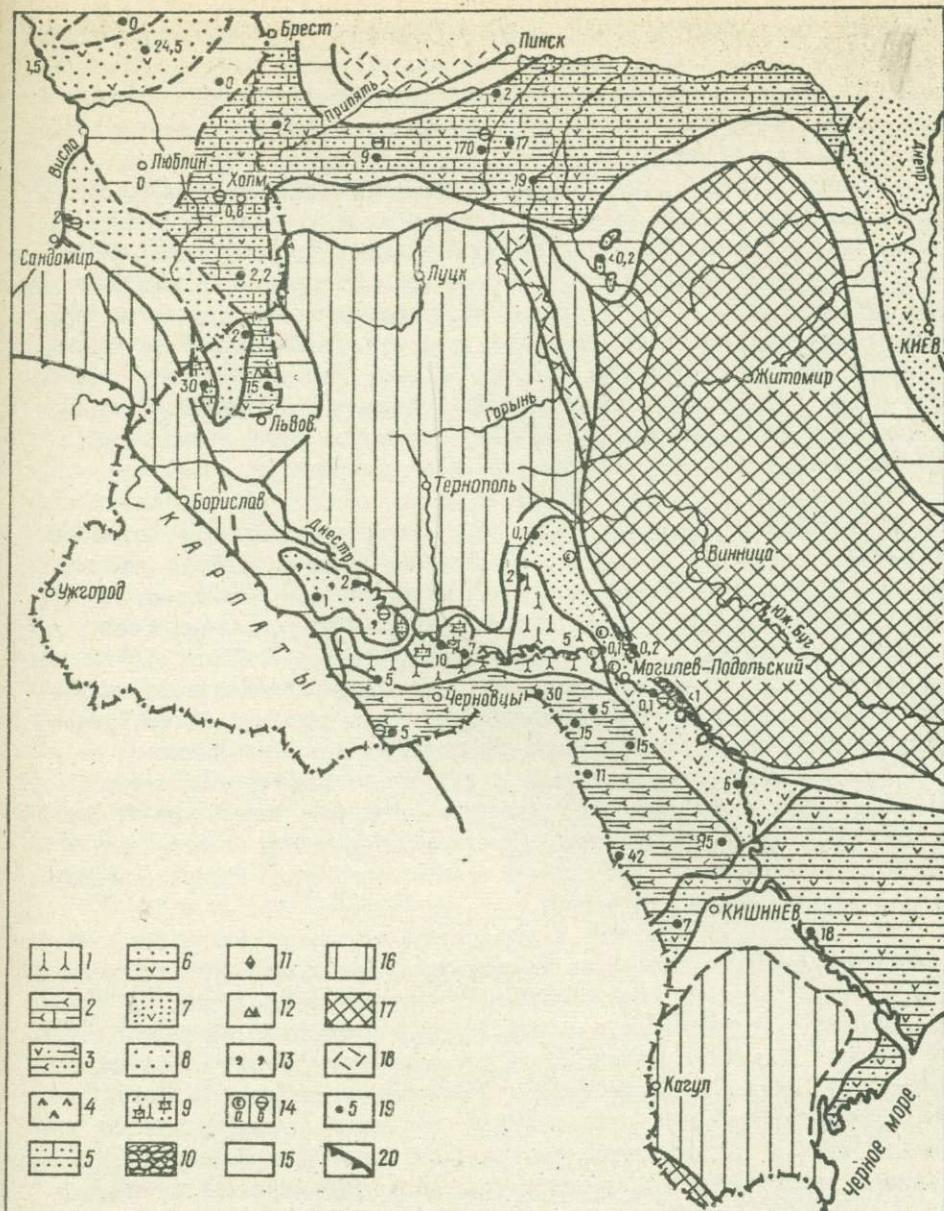


Рис.9. Литологическая карта верхнеальбских отложений. (Использованы материалы Г.И.Бушинского, М.Гарашинской-Депюю, С.И.Пастернака, Ф.С.Переса, В.Н.Сеньковского).

1 - спонголиты кристобалитовые и опоки; 2 - спонголиты кристобалит-халцедоновые, кварц-глауконитовые пески с гравием; 3 - гезы, спонголиты халцедоновые, кварц-глауконитовые песчаники; 4 - пластовые халцедонолиты (кремни); 5 - кварц-глауконитовые пески и песчаники; 6 - глауконит-кварцевые пески и алевриты; 7 - кварцевые пески с глауконитом; 8 - разнозернистые кварцевые пески и песчаники; 9 - мицанково-эхинодерматовые известняки со стяжениями халцедонолитов; 10 - скопления валунов протерозойских пород (реликты альбского клифра); 11 - баритовая минерализация; 12 - выделения халькопирита; 13 - глауконит; 14 - фосфориты: а - конкреционные, б - желваковые; 15 - районы полного размыва альбских отложений. Древняя суши, сложенная породами: 16 - осадочными; 17 - кристаллическими; 18 - эфузивными и вулканогенно-осадочными; 19 - мощность отложений, м; 20 - современная граница надвига Карпат.

обнажениях долины Днестра и его притоков. Залегают на разновозрастных образованиях палеозоя и перекрываются породами гезо-спонголитовой толщи сеномана. В латеральном отношении опоки замаскированно переходят в кристобалитовые спонголиты. По макроскопическим признакам такие переходы довольно трудно установить.

Характерная черта толщи верхнеальбских опок - наличие в их разрезе пластовых халцедонолитов. Последние в некоторых местностях составляют отдельные месторождения (Гринчукское, Малиновецкое и др.). На западном Подолье (Мельница Подольская) в толще опок прослеживаются отдельные слои халцедоновых спонголитов. Они служат хорошими корреляционными реперами при сопоставлении опоковой толщи западного и восточного Подолья (Сеньковский, 1974а). Мощность опок бассейна среднего течения Днестра составляет 0,5-8 м. Более мощные разрезы верхнеальбских опок вскрываются скважинами в северной Молдавии. По данным Ф.С.Переса^{*} (Бургеля и др., 1969), опоки вместе с кристобалитовыми спонголитами образуют толщу мощностью до 25 м.

К юго-западу от среднего Приднестровья в сторону Предкарпатского прогиба верхнеальбские опоки все глубже погружаются под осадочные отложения мел-неогеного возраста. В пределах Косовской впадины, а также в районе Черновиц, Заболотова и Отыни они были вскрыты многими скважинами на глубинах до нескольких сот метров. Наиболее характерный разрез альбских опок вскрыт скважинами в районе с. Заболотова (скв. Коршев-Испас, 59). Здесь слой типичных опок (6 м) лежит на кристобалит-глауконит-кварцевых мелко-зернистых алевролитах и песчаниках верхнего альба и перекрывается спикуловыми известняками и халцедоновыми спонголитами нижнего сеномана.

В толще спонгиевых силицитов и опок четко выделяются слои кристобалит-халцедоновых и халцедоновых спонголитов. Мощность каждого из них составляет 0,2-0,5 м. Пересялаиваются они с кристобалитовыми спонголитами и гезами, образуя карнизовидные выступы в обнажениях (села Пылыче, Старая Улица, Дарабаны, Козлов, р.Днестр).

Толща спонгиевых силицитов в большинстве случаев подстилается фосфоритоносными глауконит-кварцевыми песками или песчаниками, которые представляют собой базальные образования глауконит-меловой формации. На территории обширного Буковинского поднятия глауконит-кварцевые песчаники достигают мощности 25 м (скв. Скуляны-5). В покутско-буковинской части поднятия мощность слоя меньше и в окрестностях Заболотова составляет 8-10 м. В сторону Украинского щита глауконит-кварцевые песчаники выклиниваются. На значительной площади в приподнятых участках домелового рельефа базальные пески размыты, кристобалитовые силициты непосредственно залегают на породах нижнего палеозоя (села Марьиновка, Бакота, Нивра, Купин).

На северо-западном склоне Буковинского поднятия толща спонгиевых силицитов замещается теригенно-карбонатными образованиями, которые в бассейне среднего течения Днестра на площади между пунктами Городок - Шишковцы - Алексинцы - Доброзвяны сложены толщей штанково-эхинодерматовых известняков. Мощность их составляет 8-20 м. В долинах Днестра, Серета и Дуны они образуют скальные выступы с причудливыми формами выветривания. Весьма существенной особенностью этой литофации является наличие в ее юго-восточ-

* Ф.С.Перес относит этот горизонт опок к образованиям сеноманского возраста, согласно схеме стратиграфии мела Молдавии (Яновская и др., 1968).

ной периферийной части метасоматических силицитов. Последние образуют крупные желваковые образования, сложенные скелетными остатками губок, шланок, иглокожих и других организмов, замещенных и сцементированных халцедоном. В обнажениях по Днестру (окрестности с. Колодрибки) прослеживается шесть горизонтов желваковых халцедонолитов, которые размещены параллельно между собой на расстоянии 0,7-1 м по вертикали.

Полесская область развития альбского комплекса силицитов содержащих образований опоковой подформации охватывает территорию северного окончания Украинского щита, северо-западную часть Волыно-Подольской плиты, а также смежные районы Полесской седловины и Львовско-Люблинского прогиба. На этой довольно обширной территории альбский комплекс пород характеризуется несколько другим литологическим составом. В бассейне Припяти и его правобережных притоков отложения альба лежат несогласно на породах докембрия и нижнего палеозоя, а на значительной части Львовско-Люблинского прогиба их подстилают образования юрского возраста. На Полесье они были выделены и описаны относительно недавно (Пастернак, Гаврилишин, Сеньковский, 1968, 1972; Пастернак, Сеньковский, Гаврилишин, 1970; Акимец, Пастернак, 1971).

В составе альбского комплекса западного Полесья выделяются две толщи: терригенно-карбонатная (нижняя) и фосфорито-кремнистая (верхняя) (Грузман, Гаврилишин, 1972). Нижняя терригенно-карбонатная толща сложена переслаиванием известняков (органогенно-детритовых песчанистых известняков) с кварцевыми песчаниками, сцементированными халцедоновым и глинисто-халцедоновым, реже – карбонатным цементом. Верхняя, фосфорито-кремнистая толща представлена чередованием глауконит-кварцевых песков и песчаников с алевритовыми халцедонолитами и спонголитами. Комплекс пород названных толщ мощностью до 170 м приурочен в основном к впадинам грабенообразного характера.

Согласно анализу развития пород альбского комплекса, в Полесской области наиболее широко распространены кварцевые алевролиты и песчаники с халцедоновым цементом, халцедоновые спонголиты и гезы, а также глаукониты содержащие кварцевые пески и алевролиты. Для терригенных пород данного комплекса характерно богатое содержание кремнезема, источником которого была губковая биомасса. Последняя подверглась более глубокой, по сравнению с губковой биомассой, развитой в осадках Подольской области, диагенетической переработке, что привело к почти полному разрушению (через растворение) скелетных остатков кремнеорганизмов.

В Львовском прогибе альбские силициты установлены автором на отдельных разведочных площадях. Силициты приурочены главным образом к синклиналям, которые прослеживаются между полосами палеозойских антиклинальных складок. Наиболее детально изучен литологический разрез альбских отложений скв. Нестеров-9 (окрестности г. Нестерова). В интервале 810-796 м породы сложены слабосцементированными фосфоритоносными глауконитами содержащими кварцевыми песчаниками с глинисто-халцедоновым цементом, халцедоновыми и кристобалит-халцедоновыми спонголитами и опоками с линзами окремелых песчанистых известняков. В разрезе этой базальной пачки мела залегает весьма характерный слой внутриформационных конгломератов (1 м), состоящий из обломков альбских спонголитов и опок. По данным С.И. Пастернака (1959), в с. Батятычах, Каменне-Бугского района, мощность спонголитов и опок достигает 17 м.

В западных и северо-западных районах Львовско-Люблинского прогиба породы альбского комплекса опоковой подформации замещаются кварцевыми песками, переходящими иногда в песчаники с кремнистым цементом (мощность 0-2 м). На дневную поверхность выходят они только в бассейне Вислы около Аннополя.

В разрезе нижнемеловых отложений Львовско-Люблинского прогиба типичные опоки были нами установлены среди отложений верхнего альба. Вместе с кристобалит-халцедоновыми спонголитами они образуют отдельный горизонт мощностью до 18 м. Последний был вскрыт, как уже отмечалось, скв. Нестеров-9, а также его удалось проследить по геофизическим данным на отдельных участках синклиналей между Бутынской, Нестеровской и Зашковской полосами палеогенных антиклинальных поднятий.

Опоки из глубоких горизонтов Львовского прогиба значительно халцедонизированы. В них халцедон постепенно замещает основную изотропную кристобалитсодержащую массу, образуя в породе выделения или стяжения весьма причудливой формы. Это придает породе характерную пятнистую текстуру. На отдельных участках опоки полностью переходят в халцедоновые силициты, и в таких случаях наблюдаем уже типичные халцедонолиты. В халцедонолитах часто отмечается система очень тонких вторичных трещин, заполненных белым опаловидным веществом. Последнее представляет собой чистый низкотемпературный кристобалит (4,05; 2,480 Å), рентгенометрическая характеристика которого совпадает с характеристикой α -кристобалита по Т.Ф.Барту (Мак-Эван, 1955). Следует отметить, что низкотемпературный кристобалит с такой характеристикой довольно редкое явление среди образований мезо-кайнозоя рассматриваемой территории. Обычно осадочный низкотемпературный кристобалит характерен отклонениями от эталонной характеристики, чего мы не наблюдали для кристобалита из трещин в халцедонизированных опоках. Его происхождение, очевидно, связано с циркуляцией глубинных растворов, богатых кремнеземом по зонам повышенной трещиноватости осадочного чехла. В разрезе скв. Нестеров-9, где были обнаружены выделения жильного α -кристобалита в халцедоновых силициатах альба, также установлены кристаллики вторичного целестина. В залегающих выше породах мергелько-меловой толщи жильный целестин образует богатые скопления и цементирует тектонические брекчи в штокенелловых известняках туронского возраста (Ткачук, Сеньковский, Ризун, 1969).

На территории западной части Украины в пределах Немировского окончания молодой эпипалеогенной платформы образования альбского комплекса замещаются толщей мшанково-эхинодерматовых известняков, в подошве которых прослеживаются глауконит-кварцевые песчаники. В скв. Подлубы-II0, вскрывшей здесь наиболее полный комплекс меловых пород, мощность отложений верхнего альба достигает 30 м. Кстати, литологический разрез пород мела скв. Подлубы-II0 имеет важное значение для палеогеографии, так как он находится в наиболее удаленной части развития платформенных отложений мела на юго-западе СССР, вскрытых глубоким бурением (Пастернак, Сеньковский, 1968).

Вторым объектом по масштабу развития силицитов в осадочном чехле платформы являются образования песчано-гезовой толщи нижнего сеномана. Литологическими исследованиями установлено, что площадь распространения песчано-гезовой толщи значительно больше, чем считалось ранее (Сеньковский, 1963б). Песчано-кремнистый комплекс пород данной толщи широко развит на моноклинальном склоне Волинно-Подольской плиты, образуя широкую полосу, прослеживающуюся в меридиональном направлении вдоль западного склона Украинского щита. В южном направлении тело песчано-гезовой толщи значительно рас-

ширяется, и ее образования отмечаются в южных районах Волынно-Подольской плиты и прилегающей части Молдавской плиты (рис. 10). На значительной части Волынно-Подолья образования песчано-гезовой толщи размыты. Так, западнее р. Тарнавы (бассейн Збруча и Серета) мощность толщи не превышает 5 м. В этих районах развиты главным образом кавернозные алевритовые халцедонолиты, переходящие иногда в халцедоновые гезы с глауконит-кварцевыми алевритами и песками. Среди пород этой толщи широко развиты пласты амфидонтовых халцедонолитов, которые представляют собой отдельные крупные халцедонизированные устричные банки протяженностью несколько десятков километров (район Молодовского и Иваичицкого древних поднятий).

На юге песчано-гезовая толща нижнего сеномана продолжается в пределах буковинской части Предкарпатского прогиба. Здесь силицитсодержащие образования прослеживаются на значительное расстояние в сторону Карпатской геосинклинальной области и участвуют в строении ее фундамента. Наиболее удаленной точкой, вскрывшей породы песчано-гезовой толщи, является скв. Красноильск-1. Скважина была пробурена в Предкарпатском прогибе почти у самого края надвига Карпат и вскрыла нижнесеноманские спонголиты и глауконит-кварцевые песчаники с фосфоритами (по данным керна, поднятого из глубины 1520–1525 м) (Пастернак, Сеньковский, 1968).

Породы песчано-гезовой толщи юго-западного склона Украинского щита представлены кристобалит-халцедоновыми и халцедоновыми гезами, халцедоновыми и кристобалит-халцедоновыми спонголитами, песчаниками и алевритовыми халцедонолитами, глауконит-кварцевыми, кварц-глауконитовыми и кристобалит-глауконит-кварцевыми песками и алевритами. В незначительных количествах встречаются песчаники, конгломераты, спикулиты и органогенные халцедонолиты (амфидонтовые и серпулевые халцедонолиты). Мощность песчано-гезовой толщи различна: на Среднем Приднестровье – 1 – 20 м, а в северо-западных районах Молдавии достигает 30 м и больше.

В пределах Буковинского поднятия широко развиты кристобалит-халцедоновые и халцедоновые гезы и кристобалит-глауконит-кварцевые алевриты. Они были вскрыты многочисленными скважинами на территории Молдавии (Перес, 1969). В направлении на север мощность толщи уменьшается. В ее разрезе появляются пластовые спонголиты, которые в бассейне Днестра между Козловом и Старой Ушицей чередуются с пластами кварц-глауконитовых песков и кристобалит-халцедоновых гез с алевритами. Пласти халцедоновых спонголитов содержат значительное количество глауконита (10–30%) и по литологическому составу резко отличаются от спонголитов, которые выступают среди лежачих ниже образований альбского комплекса. В толще глауконитовых песков они образуют характерные карнизоидобные выступы сливных плотных пород серо-зеленого цвета. В разрезе песчано-гезовой толщи Среднего Приднестровья наблюдается значительно большее, чем в южных районах, содержание глауконит-кварцевых алевритов и песков. В отдельных районах (бассейн Даниловки, Ушицы) они доминируют в толще гез и спонголитов. Это объясняется широким развитием песков вдоль шельфовой зоны древнего континента и несколько отодвинутым в сторону открытого моря размещением литофаций гез и спонголитов.

Рассматривая особенности строения песчано-гезовой толщи, необходимо отметить тот факт, что среди отложений мелового возраста Восточно-Европейской платформы единственным объектом развития аналогов песчано-гезовой толщи Среднего Приднестровья являются альб-сеноманские отложения Киевско-Днепровского Поднепровья. Последние изучали Г.И. Бушинский (1954) и частично

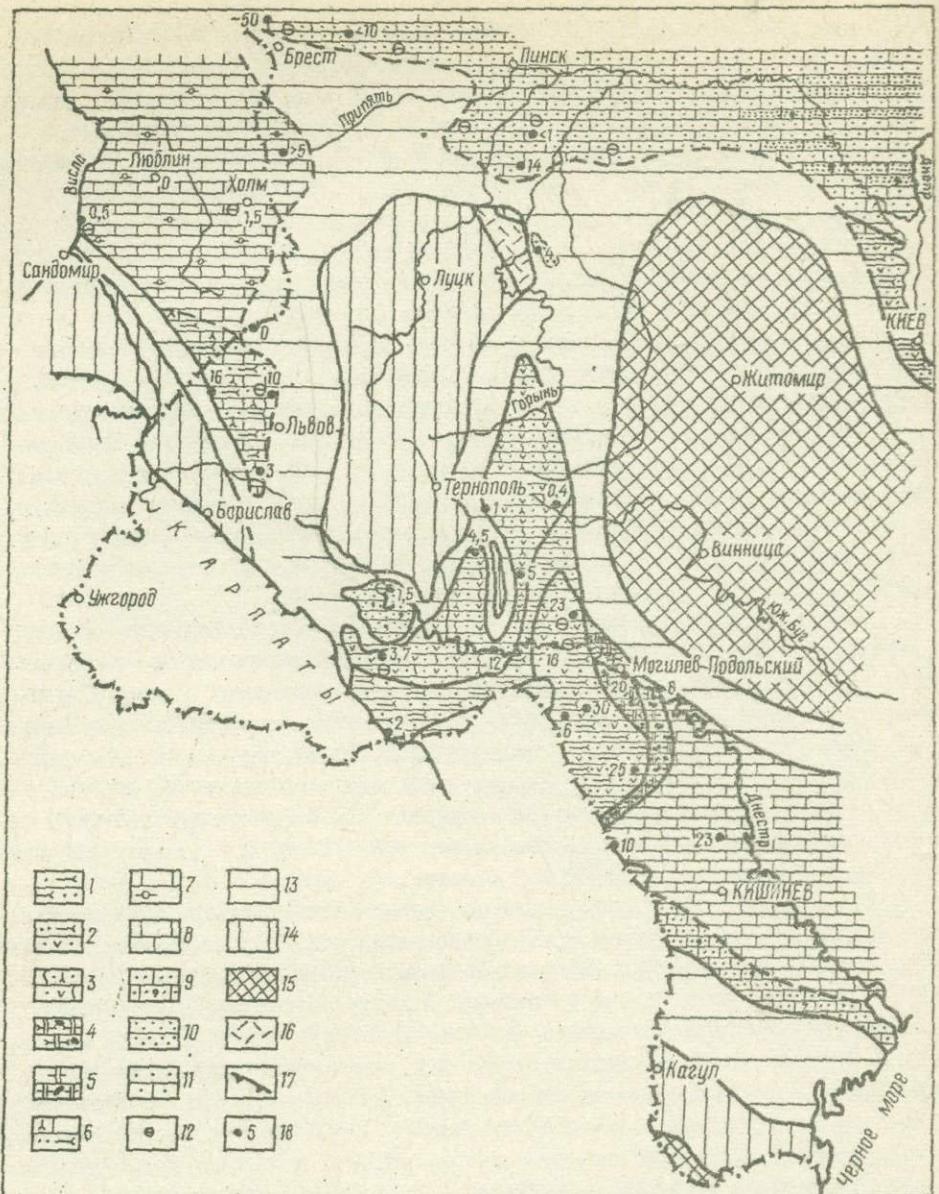


Рис. 10. Литологическая карта нижнесеноманских отложений. (Использованы материалы Г.И.Бушинского, М.Гарашинской-Дешик, Ф.С.Переса, Ю.Н.Сеньковского.)
 1 - спонголиты халцедоновые с глауконитом, глауконит-кварцевые алевролиты и песчаники со спикулами кремневых губок; 2 - газы халцедоновые и кристобалит-халцедоновые; спикулиты, алевриты и пески кристобалит-глауконит-кварцевого состава; 3 - халцедонолиты песчаные или алевритовые с глауконитом и спикулами губок, кварц-глауконитовые пески и алевриты; 4 - породы кремнисто-известняковой толщи (желваковые спонголиты, обломковые халцедон-кальцитовые кремни (50%), глинистый мел); 5 - глинистый мел или мелоподобный мергель с желваками спонголитов и кремней халцедон-кальцитового и халцедонового состава (10-40%); 6 - спикуловые известняки, переходящие в известковые спонголиты; 7 - глинистые известняки с желваковыми фосфоритами (в подошве слоя); 8 - мелоподобные известняки; 9 - пески и песчаники с глауконитом; 10 - кварцевые пески с глауконитом; 11 - кварц-глауконитовые песчаники с карбонатным или глинисто-карбонатным цементом; 12 - районы богатого скопления желваковых фосфоритов и фосфатизированной фауны; 13 - района полного размыва нижнесеноманских отложений. Древняя суши, сложенная породами; 14 - осадочными; 15 - кристаллическими; 16 - эфузивными и вулканическо-осадочными; 17 - граница надвига Карпат; 18 - мощность отложений, м.

В.И.Лучицкий (1926). Чтобы сравнить породы приднестровской песчано-гезовой толщи с ее приднепровскими аналогами, мы провели литолого-стратиграфические исследования песчано-гезовой толщи района Каневских дислокаций (Ткачук, Сеньковский, Иванников, 1964). Исследованиями установлено широкое развитие здесь таких пород, как кристобалит-халцедоновые гезы и спонголиты, спикулиты, тридимит-кварц-глауконитовые пески и алевриты, а также наличие метасоматических силикатов и глауконитсодержащих известняков. По вещественному составу и структурно-текстурным особенностям, а также по размещению в разрезе отдельные разновидности силикатов песчано-гезовой толщи Каневщины очень близки к силикатам нижнего сеномана Среднего Приднестровья. В толще халцедоновых и кристобалит-халцедоновых спонгиевых силикатов доминирующее значение имеют гезы. В текстурном отношении гезы и спонголиты этих двух районов также имеют много общего. Пластовидное залегание спонголитов в окрестностях Канева повторяет размещения приднестровских спонголитов в толще кварц-глауконитовых песков и кристобалит-халцедоновых гез района Новой Ушицы.

В юго-восточных районах исследуемой территории (Могилевское Приднестровье) песчано-гезовая толща опоковой подформации фациально замещается образованиями мергельно-меловой толщи нижнего сеномана, которые принадлежат к кремнисто-меловой подформации. Замещение подформаций прослеживается главным образом в юго-восточной части Буковинского поперечного поднятия, а также в южных районах Северо-Молдавского выступа Украинского щита. Здесь породы мергельно-меловой толщи сеномана представляют собой образования более глубоководной части окраинного моря. Толща карбонатных пород широко развита в бассейне нижнего течения Днестра и продолжается на южном склоне Украинского щита в пределах Причерноморья.

Фациальное замещение песчано-гезовой толщи породами мергельно-меловой толщи, которое фиксируется на территории Могилевского Приднестровья и в сопредельных северных районах Молдавии, довольно сложно, и интерпретируют его неоднозначно. Данную проблему рассматривали многие исследователи подольского мела (Радкевич, 1891; Выржиковский, 1933; Савчинская, 1939; Краева, 1958; Краева, Липник, 1958; Пастернак и др., 1966, 1968; Перес, 1969). Отсутствие в свое время единой общепринятой схемы стратиграфического деления мела юго-западного склона Украинского щита и смежных территорий, большая литологическая пестрота отложений мела и слабая их литологическая изученность в определенной мере утрудняли сопоставление названных толщ. Приняв за основу стратиграфическое деление подольского мела по С.И.Пастернаку (1959), автор провел литогенетическую корреляцию пород песчано-гезовой и мергельно-меловой толщ (Сеньковский, 1963б). Результаты исследований по детализации литологии и стратиграфии отложений переходного комплекса, связывающего две названные толщи, отображены в отдельных работах (Пастернак, Сеньковский, Гаврилишин, 1966; Сеньковский, 1973а).

Переходной комплекс пород, находящийся между песчано-гезовой и мергельно-меловой толщами нижнего сеномана, занимает довольно широкую полосу на Среднем Приднестровье. Последняя прослеживается и в пределах Молдавской плиты. На севере ее ширина достигает 50 км. Она охватывает нижнесеноманские отложения в бассейне Днестра между Козловом и Яругой. В южных районах полоса сужается, постепенно выклинивается и в бассейне Прута севернее с. Горешти достигает лишь нескольких километров. Положение полосы переходного комплекса пород контролирует поперечные тектонические нарушения.

шения в докембрийском фундаменте, проходящие с северо-востока на юго-запад (т.е. от щита в сторону Карпатской геосинклинали) по линии Лядова-Штефанешти и Каменка - Бельцы - Горешти. В составе переходного комплекса выделяются две толщи: западная или известняково-кремнистая и восточная или кремнисто-известняковая.

Известняково-кремнистая толща сложена халцедоновыми спонголитами и кальцит-халцедоновыми желваковыми кремнями сложного строения. Весьма характерными породами этой толщи являются офиоконкремции кальцит-халцедонового состава. Огромные их скопления, спементированные халцедон-карбонатным веществом, образуют отдельные слои или широкие линзы мощностью 2-10 м. Типичные разрезы этой толщи находятся в окрестностях с.Лядова.

В составе кремнисто-известняковой толщи широко развиты мергельно-меловые породы (более 60%). Силициты представлены желваковыми спонголитами халцедон-кальцитового состава, породами типа шерт, конкреционными желваковыми кремнями, количество которых различно: от нескольких процентов (восточные районы) до 40% (Могилевское Приднестровье). Офиоконкремции распространены весьма ограниченно. В восточных районах их нет. Характерные разрезы кремнисто-известняковой толщи находятся в окрестностях бассейна Мурафы (села Буша, Субботовка).

Несколько другими литологическими особенностями характеризуется нижнесеноманский силицитсодержащий комплекс во Львовско-Любинской владине и на северном склоне Украинского щита. Во Львовском прогибе он представлен известковыми и известковистыми кристобалит-халцедоновыми и халцедоновыми спонголитами (скв. Воля-Высоцкая и др.), которые в северо-западной части в пределах Немировского окончания молодой эпипалеозойской платформы замещаются кремнеземистыми спикуловыми известняками и известковистыми кристобалит-халцедоновыми спонголитами. На территории восточной Польши в составе нижнего сеномана кремнистые образования не установлены. По данным М.Гарашинской-Лешкох (1972), на междуречье Вислы и Буга развита маломощная толща (0,5-5 м) глинистых мелоподобных известняков со спикулами кремневых губок.

На Полесье образования нижнесеноманского комплекса сложены глауконитсодержащими кварцевыми песками и песчаниками с халцедоновым цементом с прослоями гравелитовых песчаников. В подошве породы содержат фосфориты, а также обломки древних осадочных пород и габбродиабазов. Мощность комплекса составляет 0-20 м.

Кремнисто-меловая подформация

В составе кремнисто-меловой подформации выделяются верхнесеноманский и туронский комплексы. Силициты верхнего сеномана распространены только на юго-западном склоне Украинского щита (моноклинальный склон Волынь-Подольской плиты), а также прослеживаются на юге в пределах Буковинского поперечного поднятия (рис. II). Мощность пород верхнесеноманского комплекса довольно различна. На междуречье Студеницы и Ивана она составляет 3-15 м, а в северных районах Молдавской плиты (верховья Реут) достигает 30 м.

В строении верхнесеноманского комплекса, который выделяем под названием халцедонолито-трепеловая толща, принимают участие трепель, халцедонолиты, халцедоновые спонголиты, кремнеземовые известняки и опоки. В подошве комплекса залегает слой регионально фосфатоносных органогенно-детритовых иноцерамовых известняков, представляющих собой характерные базальные

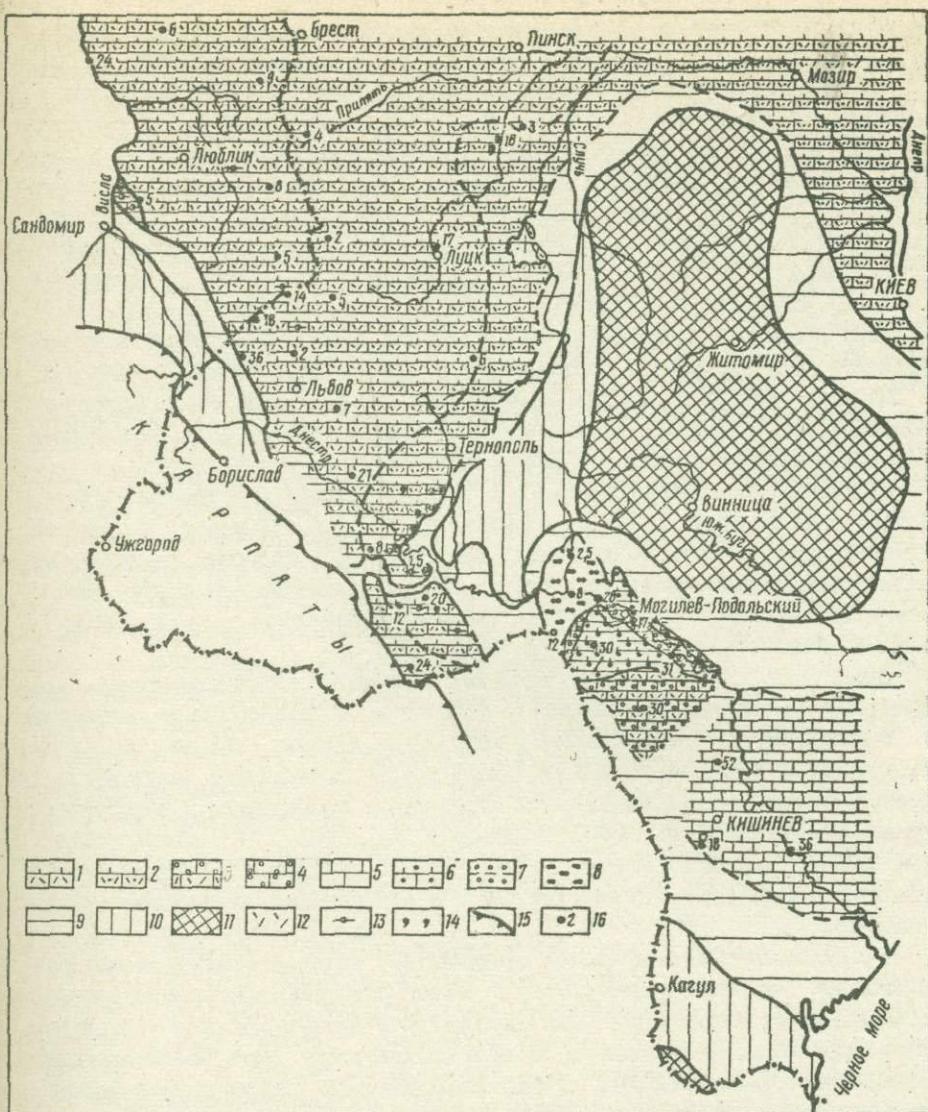


Рис. II. Литологическая карта верхнесеноманских отложений. (Использованы материалы Г. И. Бушинского, М. Гараниной-Лепцюх, С. И. Пастернака, Ф. С. Нереса, Ю. Н. Сеньковского)

I-6 - известняки: I - внизу иноцерамовые, вверху - глинистые мелоподобные с призмами иноцерамов; 2 - внизу иноцерамовые с глауконитом, желваковыми фосфоритами и фосфатизированной фауной, вверху - глинистые мелоподобные с призмами иноцерамов; 3 - внизу иноцерамовые, вверху - кремнеземные; 4 - кремнеземные; 5 - глинистые мелоподобные; 6 - внизу иноцерамовые и кремнеземные, вверху - скопление желваков халцедонолитов, спонголитов и опок в трепеле; 7 - трепель; 8 - глыбовые халцедонолиты; 9 - районы полного размыва верхнесеноманских отложений. Древняя суши, сложенная породами: 10 - осадочными, 11 - кристаллическими, 12 - эфузивными и вулканогенно-садочными; 13 - богатое скопление фосфоритов; 14 - глауконит; 15 - граница надвига Карпат; 16 - мощность отложений, м.

образования кремнисто-меловой подформации. Вдоль обрывистых склонов каньоноподобной долины Днестра в окрестностях с.Лядовы и в других местах известняки обнажаются в виде крупных скальных выступов, представ-

ляющих собой ветровые останцы с многочисленными гротами, нишами и пещерами. Последние создают ландшафты причудливых "эоловых городов".

Халцедонолит-трепеловая толща сложена однородными высокопористыми кремнеземными известняками, которые вверх по разрезу переходят в известковистые и акарабонатные трепели. Декальцификацией затронута та часть кремнеземных известняков, которая в позднемеловое время была выведена на дневную поверхность (Колтун, Сеньковский, 1965). Породы халцедонолит-трепеловой толщи прослежены на довольно большой территории - между пунктами Ираклиевской (р.Лядова) - на севере, Каменкой (р.Днестр) - на востоке и Штефенешти - на западе, что на карте вырисовывается в виде треугольника (см.рис. II). Южнее линии Каменка - Штефенешти, на территории, прослеживающейся до широты г.Корнешти, халцедонолиты, составляющие верхнюю часть толщи, не обнаружены. Здесь развиты кремнеземные известняки с иноцерамовыми известняками в подошве (Перес, 1969). По всей вероятности, они являются фациальными аналогами халцедонолит-трепеловых образований Среднего Приднестровья.

На Хмельницком Приднестровье и в смежных районах междуречья Прута и Днестра пород верхней части халцедонолит-трепеловой толщи нет. В пределах этой территории развита толща силицитов (0-15 м), сложенная крупными стяжениями кавернозных халцедонолитов черного, коричневого или серого цвета. Толща халцедонолитов была разрушена процессами денудации в позднемеловое время, а также позднетортонской трансгрессией.

Заканчивая описание распространения силицитов верхнего сеномана, остановимся на некоторых структурно-тектонических особенностях их размещения.

Территория, в пределах которой выходят на дневную поверхность породы халцедонолит-трепеловой толщи, находится в зоне приподнятой части фундамента, который осложнен тектоническими нарушениями продольного и поперечного направлений (Друмя и др., 1961; Билинкис и др., 1965, 1967; Сеньковский, Ризун, 1969; Великанов, Ивченко, 1970; и др.). Разрывные нарушения фундамента иногда переходят в осадочный чехол и затрагивают образования мелового возраста.

В результате подвижек блоков фундамента в поздне- и постмеловое время отдельные участки Приднестровского района развития силицитов и кремнезем содержащих карбонатных пород были приподняты и выведены в зону гипергенеза. Породы подверглись разрушению в связи с прохождением интенсивной денудации. Однако рассматриваемые породы на отдельных участках неодинаково переработаны гипергеническими процессами. Анализ фактического материала показал, что тектонические нарушения системы Ямпольского продольного разлома существенно контролируют пространственное размещение гипергенно измененных пород. В частности, Ямпольский разлом дискретно контролирует северо-западную группу распространения пород халцедонолит-трепеловой толщи. Продольный разлом, проходящий южнее Ямпольского разлома (Великанов, Ивченко, 1970), предопределил ширину развития приднестровских трепелов и связанных с ними халцедоновых силицитов. На юге Подольской плиты (Хмельницкое и Черновицкое Приднестровье) распространение пород толщи контролируется системой поперечных тектонических нарушений (Заболотовское, Сучавское и др.), которые прослеживаются с Предкарпатского прогиба в сторону щита. Немаловажную роль в сохранении от денудации глобуллярных силицитов сыграли нарушения меридионального направления, проходящие вдоль западного края щита (Костопольское и др.).

Дискретная поперечная зональность также существенно отразилась на размещении залежей трепелов. З.А.Черникова (1961), изучавшая особенности строения трепеловой толщи северной части Молдавии, высказала предположе-

ние о приуроченности зон безжелваковых трепелов к поднятиям докембрийского фундамента. Проведенные нами работы в этом плане подтверждают концепцию З.А.Черниковой. Результаты полевых литологических и структурно-тектонических исследований с привлечением данных крупномасштабного геологического картирования и структурно-морфологических исследований (Гофштейн, 1962; Великанов, 1970; 1972; Великанов, Иващенко, 1970) показали, что к депрессиям домезовойской основания обычно приурочены зоны более интенсивного окремнения (халцедонизации) глобулярных силицитов. Так, в пределах Немийского и Иванского выступов кристаллического фундамента и в отдельности на локальных поднятиях, развитых в районе сел Карповки, Юрковцев, Ломозова и Наславча, глобулярные силициты, а также кремнеземные известняки не затронуты или слабо затронуты уплотнением или раскристаллизацией кристобалита в халцедон. Содержат они мало стяжений опок и желваковых халцедонолитов. Наиболее чистые разности трепелов с минимальным содержанием желваков и стяжений (0 - 10%) прослеживаются в окрестностях Могилева-Подольского, Озаринец, Наславча, Флеминди, Голошиц и Яруги.

Следующим стратиграфическим объектом распространения силицитов является отложения туронского возраста.

Туронский комплекс пород кремнисто-меловой подформации содержит ограниченное количество силицитов и кремнеземсодержащих карбонатных пород. Силициты представлены конкреционными кремнями халцедонового состава, кристобалит-кальцитовыми и халцедон-кальцитовыми шерстями, а также кремнеземными спикуловыми известняками и известковыми опоками. Перечисленные породы обнаруживают определенную закономерность в размещении как по площади, так и в разрезе мергельно-меловой толщи. Исследования показали, что некоторые литологические разновидности силицитов приурочены к определенным типам карбонатных пород. По характеру их пространственного размещения в отложениях турона выделяются две области - Волынь-Подольская и Росточская (рис.12).

В о лы н с - П о д о л с к а я область распространения силицитов включает территорию Волынь-Подольской плиты, а также смежные районы западной части Полесской седловины и Подляско-Брестской впадины. В ее пределах широко развиты округлые конкреционные кремни халцедонового состава. Приурочены они исключительно к известковым породам, в которых содержание карбоната кальция составляет не менее 90%. В карбонатных породах с меньшим содержанием карбоната кальция данный тип силицитов встречается значительно реже.

Халцедоновые конкреции образуют богатые скопления на определенных стратиграфических уровнях разреза и нередко составляют самостоятельные горизонты. На Волынь-Подольском моноклинальном склоне шита в разрезе турона отмечается до шести горизонтов конкреционных кремней. Наиболее наглядно они прослеживаются в разрезе верхней части турона, обнаженной в окрестностях Кременца на территории действующих карьеров мелового завода. Известковые породы (мел), вмещающие горизонты конкреционных кремней, содержат 96,24 - 98,74% CaCO_3 . Содержание SiO_2 в конкрециях халцедонолитов составляет 93-96%. Горизонты конкреций расположены согласно слоистости отложений. Самы конкреции размещаются в однородной плоскости наслаждения и на общем фоне разреза залегают четко видно. Спорадически отмечаются крупные пластово-линзовидные конкреции (длиной 0,7-1,5 м), напоминающие "тела растекания" кремнеземовой массы.

* CaCO_3 рассчитан по CaO .

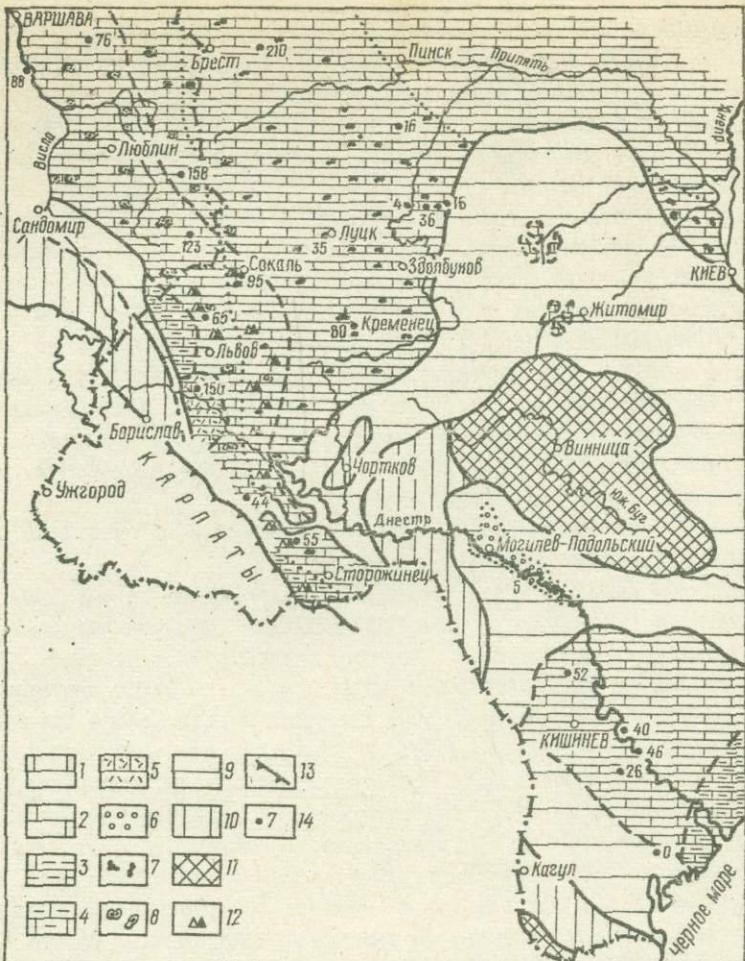


Рис.12. Литологическая карта туронских отложений. (Использованы материалы Г.И.Бушинского, С.И.Пастернака, Ф.С.Переса, Ю.Н.Сеньковского, С.Целинского).

1 - мел и мелоподобные известняки; 2 - глинистый мел, мелоподобные глинистые известняки; 3 - мергель мелоподобный; 4 - мергель мелоподобный алевритистый; 5 - известняки (мшанковые, мшанково-эхинодерматовые, спикуловые); 6 - трепелы; 7 - конкреции халцедоновых кремней с "белой корочкой", образующие отдельные горизонты; 8 - пласто- и линзовидные шерты кристобалит-кальциевого и кристобалит-кальцит-халцедонового состава; 9 - районы размыва туронских отложений. Древняя суши, сложенная породами; 10 - осадочными; 11 - кристаллическими; 12 - цеолитовая минерализация; 13 - граница надвига Карпат; 14 - мощность отложений, м.

В западных районах Волыно-Подольской области содержание CaCO_3 в известковых породах снижается, и в их составе появляется примесь глинистого материала. Из разреза исчезают округлые халцедоновые кремни. Появляются кремневые стяжения кальцит-халцедонового и кварц-халцедонового состава с характерной для них пятнистой метасоматической текстурой. Содержание SiO_2 в этих конкрециях резко уменьшается, достигая 80%.

Анализируя данные по литологии меловых отложений, видим, что полоса высококарбонатных чистых известковых пород турона с горизонтами округлых конкреционных кремней халцедонового состава прослеживается вдоль склонов Украинского щита и прилегающих к нему территорий (Днепровско-Донецкая впадина, Полесская седловина, Волынь-Подольская плита и Брестко-Подлясская впадина). На западе Украины эта полоса охватывает и территорию западного склона щита. В южных районах Волынь-Подольской плиты она резко сужается и выклинивается в бассейне Днестра (междуречье Гнилой и Золотой Липы) (см. рис. 12).

Приуроченность округлых конкреционных кремней к высококарбонатным породам турона мергельно-меловой толщи отмечали уже ранее некоторые исследователи меловых отложений Восточно-Европейской платформы.

Г. Эрнст (Brotzen, 1966) в дискуссии по докладу Ф. Бrottзена о стратиграфии и литологии верхнемеловых отложений южной части Швеции показал, что конкреционные халцедоновые кремни на территории Балтийского и Северо-Германского меловых бассейнов приурочены лишь к тем толщам известковых пород, в которых содержание CaCO_3 составляет не меньше 90%.

Г. И. Бушинский (1954) еще раньше отметил эту интересную особенность в распространении округлых диагенетических кремней в высококарбонатных породах туронских отложений Днепровско-Донецкой впадины и Донецкого бассейна. Их развитие, как показал Г. И. Бушинский, приурочено к широкой полосе меловых отложений, проходящей вдоль склонов Украинского и Азовского щитов (бассейны среднего течения Днепра и нижнего течения Дона).

В пределах Белоруссии конкреционные кремни наиболее широко развиты в туроне западной части Полесской седловины и в Брестской впадине (Акимец, 1961; Конысов, 1968). Они прослеживаются также в туронской толще писчего мела восточной Польши на территории Белорусско-Мазурской антиклизы (Jaskowiak, 1966). Кстати, мергельно-меловая толща турона (горизонт *Inoceramus labiatus*, *Conulus evolutus*) северной части Нормандии с горизонтами конкреционных халцедоновых кремней (*nodular chalk*) (Kennedy, Juignet, 1974) в этом отношении по своему строению напоминает разрез верхнесеноманских и туронских силицитсодержащих карбонатных пород Волынь-Подольского склона Украинского щита.

Развитие округлых конкреционных кремней с наиболее высоким содержанием кремнезема генетически связано с чистыми известковыми образованиями. С увеличением содержания глинистых минералов в известковых породах конкреционных кремней становится все меньше. Очевидно, в результате определенных физико-химических процессов в диагенезе кремнезем в одних случаях служил материалом для формирования конкреционных кремней, в других – в процессе аутогенного минералогенеза – для формирования собственно силикатных минеральных образований (минералы груши глии, глауконит, цеолиты и др.).

Ростовская область развития силицитов охватывает территорию Львовско-Люблинского прогиба. Силициты и связанные с ними кремнеземсодержащие известковые породы широко развиты в бассейне среднего течения Вислы, где обнаруживаются только в ее долине, в районе Аннополя и Якубовице. На остальной части территории породы турона вскрываются скважинами. В восточных районах Люблинщины на междуречье Вепша и Буга кремнистые породы из разреза турона полностью еще не исчезают. Здесь по данным бурения скважин прослеживается литофация высококарбонатных известковых

пород со спорадическими включениями конкреционных кремней (Нагарінська-Дерчинч, 1972). В туронских отложениях Львовской мульды силициты не обнаружены.

В результате литологического изучения разрезов пород силицита содержащей толщи туронских отложений бассейна среднего течения Вислы (проведенного автором настоящей работы при участии С.Песлиńskiego, Геологический институт, Варшава) установлено значительное отличие образований привислянского турона как по вещественному составу, так и в структурно-текстурном отношении от пород турона Львовской мульды, а также остальной части Волынь-Подольской шиты. Привислянский турон сложен толщей образований, в составе которых наряду с известковыми породами силициты играют главную роль. Наиболее широкого развития силициты достигают в горизонте с *Thosgettis lamarecki* (согласно стратиграфическому делению мела Польши по С.Песлиńskому). Мощность этого горизонта в долине Вислы в районе Аннополя достигает 100 м. Здесь кремнисто-известняковая толща представлена переслаиванием мергелей, кремнеземных известняков и спикуловых кремнеземных известняков, включающих неодинаковое количество кальцит-кристобалитовых и кристобалит-халцедоновых шертов с горизонтами пластово-линзовидных конкреций кальцит-халцедонового и кварц-халцедонового состава. В нижней части толщи шерты залегают в виде стяжений размером 0,1-0,4 м. Как правило, они дискретно переходят в карбонатные породы. В верхней части толщи шерты образуют отдельные пластовидные тела различной мощности (0,5-2 м) или в виде слоев чередуются со спикуловыми кремнеземными известняками. Последние на отдельных участках разреза переходят в известковые опоки, содержащие до 30% и больше карбоната кальция.

Привислянские пластовые шерты характеризуются определенным сходством как по минеральному составу, так и в структурно-текстурном отношении с некоторыми литологическими разновидностями силицитов, вскрытых бурением в толще мел-палеогена Атлантического и Тихого океанов. Как следует из данных литолого-минералогического изучения океанских силицитов (Rimm, Garrison, Boyce, 1971; Хворова, Дмитрик, 1972; Greenwood, 1973; Левитан, 1975; и др.), наиболее близкими в литологическом отношении аналогами туронских шертов юго-западной части Восточно-Европейской платформы можно рассматривать мел-кайнозойские океанские порцелланиты кальцит-кристобалит-халцедонового состава.

Сопоставления показали, что привислянские пластовые шерты весьма сходны с океанскими кристобалитовыми силицитами, которые И.В.Хворова описала под названием "оceanские опоки первой разности". Последние представляют собой "светлую, розовую и белую породу с матовым или землистым изломом, гигроскопическую, легко царапающуюся ножом" (Хворова, Дмитрик, 1972, стр.29). В строении породы принимает участие кремнезем (кристобалит-сплавовой), на фоне которого отмечены мелкие выделения халцедона. В океанских опоках этого типа обнаружены скелетные остатки радиолярий и спикулы кремневых губок. Наличие в привислянских шертах биогенного кремнезема и карбонатного нанопланктона как основных породообразователей (Krzewińska-Lewow, Ruskiewicz, 1973; Сеньковский, 1973а), отсутствие терригениной примеси алеврита и песка, наличие слабораскристаллизованного биогенного кремнезема определяют их как близких к кристобалитовым океанским силицитам мезо-кайнозоя. От последних они отличаются отсутствием примеси видимой пирокластики, палигорсита и сепиолита и отчасти скелетных остатков радиолярий.

Мергельно-гезовая подформация

На исследуемой территории маастрихтские отложения распространены только во Львовско-Любинской впадине. С ними связаны мощные залежи гипергенных силикатов, являющихся продуктами выветривания кремнеземсодержащих карбонатных пород. В зависимости от первичного состава из маастрихтских образований сформировались определенные продукты гипергенеза. Наблюдаемая зональность в размещении их комплексов (рис.13) обусловлена тектонической активностью района. Тектонические подвижки в Карпатской геосинклинали, вызванные субгоризонтальной складчатостью, ощутимо отразились на седimentации в платформенном бассейне.

Силикаты маастрихта на территории Львовской мульды прослеживаются в виде узкой полосы с юго-востока на северо-запад. На западной части Украины гипергенные силикаты образуют толщу мощностью до 20 м. Процессы выветривания захватили приповерхностную часть пород как ланцеолятовой зоны, так и зоны *Bleemnitella junior*. Силикаты ланцеолятовой зоны хорошо обнаруживаются в окрестностях Нагорян, Подтемного и Портии Пустомытовского района, а также Потелич и Ширца Рава-Русского района. Гипергенно измененные породы, в составе которых встречаются силикаты, принадлежащие к зоне *Bleemnitella junior*, установлены в окрестностях сел Мацошина и Грибовичей Нестеровского района. Мощность меловой коры выветривания в этих районах составляет 2-10 м. Силикаты здесь представлены опоками, которые в приповерхностной части разреза достигают мощности до 1,5 м.

Наиболее характерный разрез гипергенных силикатов и связанных с ними кремнеземсодержащих пород обнаруживается на Потеличском месторождении спонгиевых силикатов. Толща мергельно-кремнистых пород сложена чередованием пластов карбонатных гез и спонголитов с кремнеземисто-глинистыми известняками, кремнеземистыми мергелями (со спикулами губок)^o и их десилицированными разновидностями. Пласти гез и кристобалитовых спонголитов обычно образуют карнизовидные выступы. Это плотные, крепкие, высокопористые (30-40%) породы. По физико-механическим свойствам они хорошо отличаются от мергельно-известковых пород. Последние легко разрушаются и характеризуются повышенным водосодержанием. Наиболее выветрелые и измененные спонгиевые породы прослеживаются в приповерхностной части. С глубиной в породах неравномерно увеличивается содержание CaCO_3 и они постепенно переходят в кремнеземные известняки, мергели и спикуловые кремнисто-карбонатные породы.

Кора выветривания пород маастрихтского силикатсодержащего комплекса Росточья (рис.14) расчленяется на три зоны (снизу вверх):

I. Зона спорадической десилицификации кремневого спонгиевого материала, начала окисления и развития трещин выветривания.

II. Зона десилицификации кремневого спонгиевого материала и слабой декальцитизации пород, развития трещин выветривания, процессов окисления (мощность 10-12 м.).

III. Зона глубокой десилицификации кремневого спонгиевого материала, вторичного перераспределения кремнезема, интенсивного развития процессов декальцитизации и окисления, разрыхления пород (мощность 0-1,5 м.).

На приведенном литолого-геохимическом профиле коры выветривания кремнисто-карбонатно-глинистых пород маастрихтских отложений показано изменение химического состава пород с глубиной, развитие в разрезе некоторых минеральных новообразований (минералы SiO_2 , Fe, цеолиты и др.), интенсив-

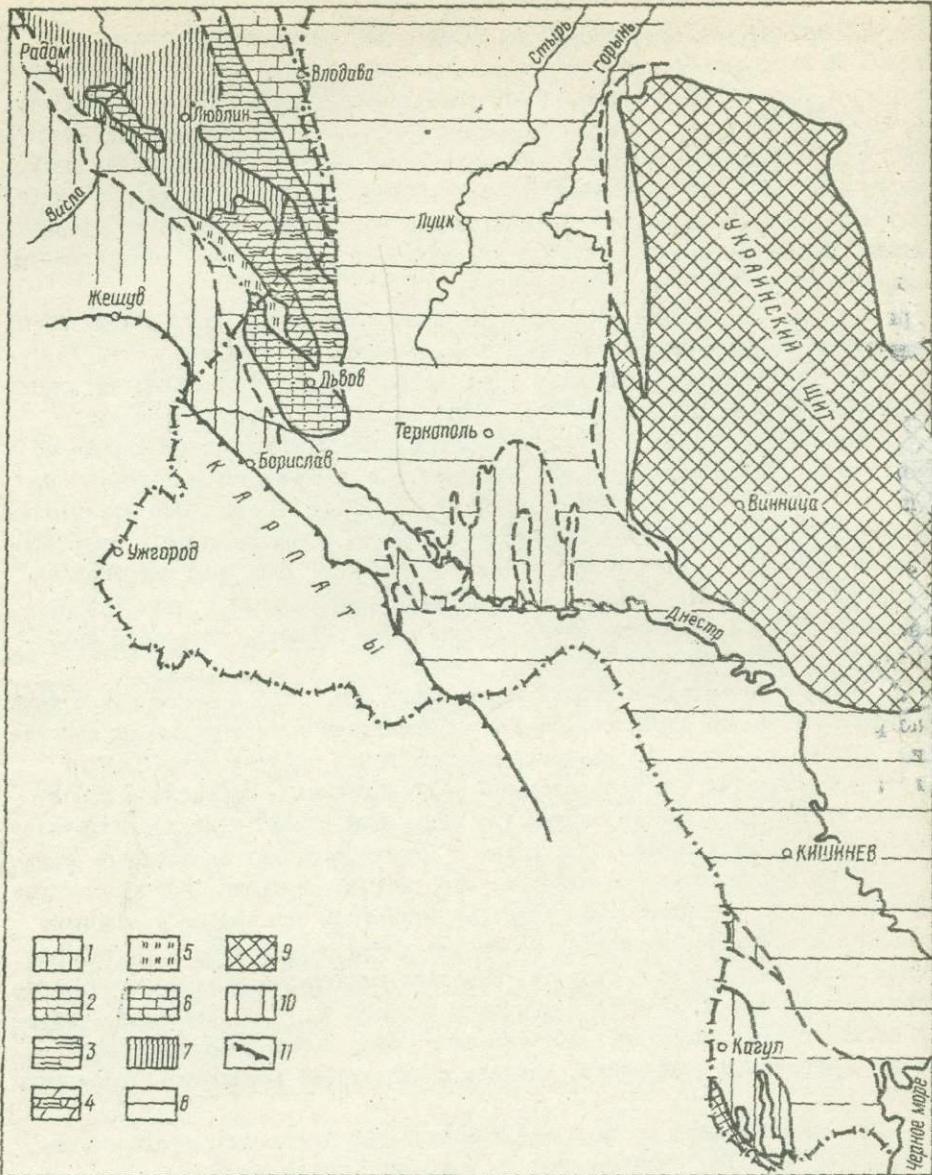


Рис.13. Литологическая карта гипергенетически измененных отложений маастрикта. (Использованы материалы К.Вырвицкой, С.И.Пастернака, Д.Н.Сеньковского, С.Цеслинского).

1 - мел; 2 - глинистый мел; 3 - кремнеземные и спикуловые известняки, мелоподобные мергели; 4 - кремнеземные известняки и их декальцитизированные разности (вторичные опоки и др.); 5 - известковые газы и кристобалит-кальцитовые спонголиты; 6 - мергели алевритистые и песчанистые; 7 - кремнеземные известняки с примесью глинистого материала, переходящие в декальцитизированные разности (вторичные опоки); 8 - отложения домаастрикского возраста; 9 - кристаллические породы; 10 - отложения верхнего протерозоя и палеозоя; II - граница надвига Карпат.

ность десилицификации кремиевого спонгиевого материала, а также дана количественная характеристика форменных компонентов пород.

Спонгиевые силициты II-й и III-й зон характеризуются полным растворением кремнезема спикул, на месте которых находятся только крупные пустотки, повторяющие формы спикул (мегасклеры, стронгили и др.). Вторично осажденный кремнезем содержится в виде тонко распыленного оптически изотропного вещества опал-кристобалитового состава ($4,08; 2,56; 2,49 \text{ \AA}$). С этими двумя зонами связано повышенное содержание цеолитов (клиноптилолит), которые в спонгиевых силицатах находятся в количестве 1-5%. Дисульфиды железа (пирит, марказит), развитые широко в I-й зоне, встречаются здесь лишь спорадически. На их месте распространены скопления гидроокислов железа, иногда со вторичными выделениями гипса. Корочки последнего нередко обволакивают стяжение или конкреции дисульфидов железа.

В спонгиевых породах I-й зоны кремнеземное вещество спикул губок не затронуто или весьма слабо затронуто процессами растворения. В мергельных породах наблюдаем пиритовые конкреции радиально-лучистого строения. Лишь на некоторых участках отмечаются пятнистые выделения тонкорассеянного мельниковаита.

В восточных районах Польши на продолжении полосы развития пород мастихитских отложений Львовской мульды (см. рис. 13) выходы гипергенно измененных пород, содержащих кремнистые породы, были оконтурены К. Вырвицкой и С. Деслинским (1970). В зоне коры выветривания в приповерхностной части мастихитских отложений развиты кремнеземные известняки, известковые опоки и газы. Размещение гипергенных силикатов и связанных с ними кремнеземсодержащих пород носит весьма прихотливый характер. Прослеживаются они на многочисленных площадях небольших размеров и приурочены к депрессиям в рельфе верхнемеловых отложений.

Терригенно-карбонатная формация кайнозоя

Терригенно-карбонатная формация охватывает отложения палеогена и неогена. Ее формирование связано с одним из заключительных этапов развития юго-западной окраины платформы в альпийском тектоническом цикле. В составе формации выделяются две подформации: сульфатно-карбонатная (нижняя) и терригенно-известняковая (верхняя). Среди образований данной формации силициты прослеживаются только в разрезе терригенно-известняковой подформации, участствуя в строении известняковой толщи сарматы.

Терригенно-известняковая подформация

В составе терригенно-известняковой подформации наряду с глинистыми и карбонатными породами значительное место занимают диатомиты. Последние широко развиты на территории Молдавии в толще глинисто-карбонатных пород, которая составляет нижний горизонт среднего сармата (Рошко и др., 1968). Диатомиты среднего сармата установлены во многих районах Молдавской плиты, а также на сопредельной территории Предкарпатского прогиба.

Во внешней зоне Предкарпатского прогиба диатомиты прослеживаются в виде тонких слойков в толще карбонатных глин с прослоями мергелей (слой с *Cryptostomastrea pseudotellina*).

На юго-западном склоне Украинского щита и в причерноморской части Молдавской плиты диатомиты более широко развиты. Вместе с дегритовыми известняками они составляют известняково-диатомитовую толщу (мощность до 40 м). Слой диатомитов были вскрыты многими скважинами в бассейне ниж-

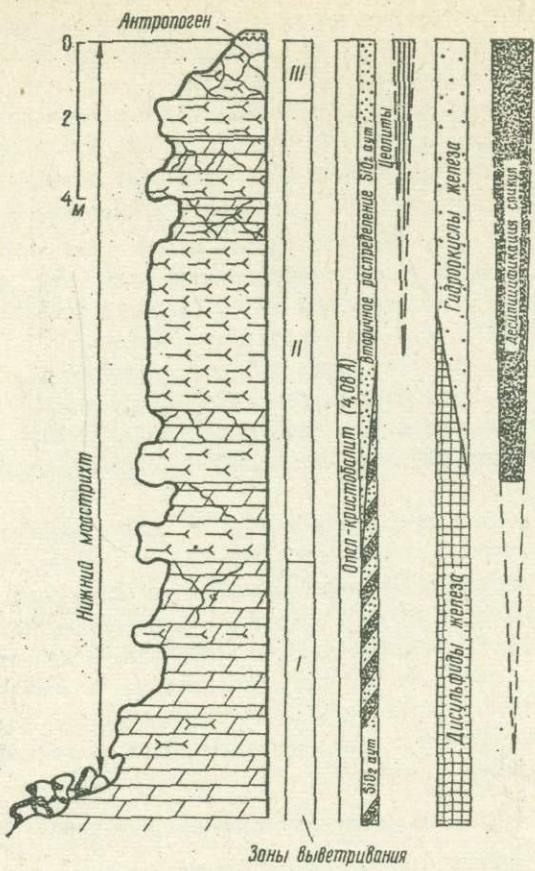


Рис. 14. Литологический разрез коры выветривания нижнемаастрихских отложений.

I - кремнеземисто-глинистый алевритистый известняк с десилифицированными затронутые процессами десилификации и декальцитизации; 3 - мергель; 4 - мергель с десилифицированными спикулами; 6 - горизонты развития трещин (или их реликты); 8 - частично или полностью десилифицированные спикулы, мочного кварца (алевритовой и мелкозернистой псаммитовой фракций); 12 - Зоны выветривания: I - зона спорадической десилификации кремневого спонгиевого материала и слабой декальцитации глубокой десилификации кремневого спонгиевого материала, вторичного переокисления, разрыхления пород.

него течения Днестра, в основном на территории, расположенной восточнее полосы сарматских барьерных рифов. В литературе сообщается и о находках на этой территории спонгевых силикатов. Так, в окрестностях Кишинева (с. Яловены) скважиной были вскрыты диатомито-спонголитовые породы (мощность 6 м). Согласно В.Х.Рошке (Бобрицкая и др., 1964), они представляют собой возрастные аналоги диатомитов среднего сармата, прослеживающихся в нижнем Приднестровье в полосе от с.Кицкан на юге до с.Белоги на севере.

Наиболее мощные слои диатомитов вскрыты на Рыбницком (Гидеримском) месторождении. Промышленно разрабатываемый пласт диатомитов мощностью

В толще литотамниевых известняков тортона изредка наблюдаются крупные булы водорослей, замещенные халцедоном. Наиболее широкое их развитие мы наблюдали в окрестностях Залещик и Городка. По литературным данным (Кудрин, 1966), халцедоновые стяжения также установлены в карбонатных гельветских породах, развитых в бассейне рек Стыри, Золотой Лисы, Коропча и Гнилой Липы.

Заканчивая данный раздел, следует отметить, что юго-западное окончание Восточно-Европейской платформы является, пожалуй, единственной площадью в пределах докембрийской платформы такого широкого распространения литологически разнообразных типов силикатов.

Толща криптовой-фанерозойских пород, обнажающаяся в бассейне Днестра от Галича до Сорок, представляет собой богатый, неповторимой красоты геологический музей, который справедливо следует рассматривать как прекрасный памятник неживой природы. Здесь находятся почти все известные среди осадочных образований мезо-кайнозоя генетические типы силикатов и сопутствующие им породы. В глубоких каньоновидных долинах Днестра и его притоков, в мощных, почти непрерывно протягивающихся вдоль берегов обнажениях четко наблюдаются особенности залегания и природа фациального замещения пород. В силикатоносных толщах обнаружены редкостные следы жизнедеятельности древних организмов. Здесь также можно встретить такие геологические феномены, как "золотые города", ископаемые клифы, реликты "твердого дна", "пустынный загар" пород и другие интересные явления неживой природы.

ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СКЕЛЕТНЫХ ОСТАТКОВ КРЕМНЕОРГАНИЗМОВ И ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЛИТОЛОГИЧЕСКИХ ТИПОВ СИЛИЦИТОВ

В эпиконтинентальных морях Восточно-Европейской и Западно-Европейских платформ в мезо-кайнозое, главным образом в мелу и палеогене, широкого развития достигла фауна и флора с кремниевой функцией. Богатые скопления биомассы скелетных остатков кремневых губок привели к формированию мощных слоев спонголитов, гез и связанных с ними криптобиогенных силицитов - опок, трепелов и халцедонолитов. Находки в изученных породах диатомей, силикофлягеллят и хистрикосфер свидетельствуют о значительном распространении также планктонных кремнеорганизмов во внутриконтинентальных морских бассейнах мела и палеогена. Плохая сохранность их скелетных остатков по сравнению с сохранностью губковой фауны объясняется разной степенью растворения биогенного кремнезема, слагающего их скелетные формы.

В исследуемых породах мелового возраста (от альбского до маастрихтского ярусов) скелетные остатки диатомовых водорослей наиболее часто встречаются в породах маастрихта (спонголито-гезовая толща района с. Потельчи, Львовская область). Представлены они крупными, в основном дисковидными формами с хорошо сохранившейся скульптурой скелета. В более древних отложениях мела (альб-секон) их находки носят спорадический характер. Диатомей нам удалось наблюдать в шлифах опок и спонголитов альба из Гринчука и Малиновец (р. Днестр) Черновицкой области.

Хорошо сохранившиеся скелеты хистрикосфер, а также фрагменты силикофлягеллят отмечаются в трепелах сеномана - нижнего турона Среднего Приднестровья (Могилев-Подольский, Голошицы, Флеминда и др.)

Литолого-палеонтологические и палеозоологические исследования показывают, что значительная часть кремнеорганизмов после выпадения их скелетных остатков в осадок уже на раннем этапе диагенеза была интенсивно затронута фоссилизацией. Диагенетические процессы оказывали существенное влияние на изменение состава и структуры минерального вещества, слагающего скелетные остатки кремнеорганизмов. Этот процесс содействовал частичному или полному растворению скелетных форм кремнеорганизмов, вторичному перераспределению в осадках кремнезема биогенного происхождения с повторным его осаждением.

Наиболее доступным объектом для изучения процессов фоссилизации скелетных остатков кремнеорганизмов оказались остатки меловых кремневых губок. Они сохранились в породах в значительных количествах и легко поддаются отбору и препарированию. Во многих случаях можно легко наблюдать ход растворения скелетных форм, изменение морфологии и струк-

туры биогенной массы. Весьма наглядно эти процессы прослеживаются в ге-вах и спонголитах альба, сеномана и маастрихта юго-западного склона Украинского щита и Львовско-Люблинского прогиба.

Скелетные остатки кремневых губок в седиментогенезе значительно подвергались разрушению в гидродинамически активной среде трансгрессирующего моря. Транспортировка их донными течениями, а также переработка отдельными видами фауны привели к дроблению и механическому разрушению скелетных форм. Сформировавшиеся губковые пески (или алевриты) переносились направленными донными течениями на значительные расстояния, обогащаясь одновременно как аутогенными минеральными новообразованиями (глауконит, фосфаты и др.), так и кластическим материалом (кварц, полевые шпаты, мусковит, глинистые минералы, обломки пород и др.).

Палеозоологические исследования альб-сеноманских спонгииевых толщ показали, что исходным материалом для их формирования была биомасса, состоявшая в основном из скелетных остатков каменных и шестилучевых губок. Тафоценозы родов *Ventriculites*, *Geoloptychium* и других губок с кремневым скелетом занимали большие пространства окраинных морей. Кремнегубковые заросли были широко развиты в пределах Хотинско-Сырининской и Старошинской базис, а также на обширных подводных поднятиях и их склонах (Сеньковский, 1964а). Во Львовском прогибе на юго-западном склоне Несторовской линии антиклинальных складок, а также в районе Буковинского (в трактовке И.В. Высоцкого, 1959) поперечного поднятия губковые поселения распространялись на приподнятых участках домового рельефа на весьма обширной площади. В спонгииевых силиштах из этих районов только спорадически отмечаются не-разрушенные скелетные формы губок. Сильные донные течения, направлявшиеся с юго-востока (Крымско-Кавказский бассейн) и северо-запада (Англо-Парижский бассейн), встречаясь именно в этой части территории Волыно-Подольской плиты, обусловили сильную механическую переработку губкового материала.

Некоторые типы губкового тафоценоза оказались более стойкими к разрушению. Хорошая сохранность скелетных форм этих губок была обусловлена спецификой их жизнедеятельности. При жизни они плотно прикреплялись к скалистому субстрату морского дна или к валунам и гальке, просверливая в них отдельные мелкие норки и отверстия. Так, слой с многочисленными хорошо сохранившимися скелетами шестилучевых губок отмечается в альб-сеноманской спокой-гезовой толще на Хотинщине и в междуречье Уницы и Калюса. Из крупных обломков скелетов губок сложены отдельные слои и прослойки спонголитовых гравелитов и конгломератов. Блюдце- или чашеподобные формы кремневых губок диаметром 5 – 25 см вместе с большими обломками их скелетов часто наблюдаются во многих обнажениях по Днестру в окрестностях сел Хотина, Дарабан, Малиновец, а также по р. Тарнаве (Слободка Китайгородская, Попутинцы и др.). Они приурочены главным образом к базальному слою кристобалитовых спонголитов и песчаных известняков верхнего альба. Поселения альбских губок-камнеточек недавно были нами также обнаружены в окрестностях сел Китайгорода и Марьяновки (бассейн Тарнавы) около Каменца-Подольского.

Наблюдения за процессами фоссилизации и растворения кремневых губок показывают, что биогенный кремнезем последних характеризовался неолинской степенью растворимости. Скелетные остатки губок в отношении степени диагенетической переработки их биогенного материала условно можно разделить на два типа фоссилизации. К первому относятся скелетные остатки

тех родов губок, кремнезем которых был способен легко растворяться; ио второму – скелетные остатки губок, биогенный кремнезем которых был относительно стойким к растворению, что обусловило их сохранение в осадочных образованиях на протяжении длительного геологического времени.

Изучая спонголиты и гезы, мы неоднократно наблюдали последовательность прохождения процессов растворения спикул и скелетов кремнеземных губок. Как правило, биогенный кремнезем растворяется послойно относительно скелетного фрагмента губки, т.е. в обратном порядке наращивания при жизни губки кремнезема вокруг ее скелетных форм. Последовательность растворения отдельных слоев кремнезема, слагающих спикулы, свидетельствует о том, что мегасклеры каменистых губок из альба и сеномана (Хотин, Козлов, Нивра) были сложены тремя – пятью наслойками опалового биогенного вещества (Сеньковский, 1967а). Радиально-концентрическое строение поперечного сечения кремнеземового вещества спикул губок также описали М.Гарман и К.Борза (1970) по данным электронной микрофрактографии.

Органические соединения, обволакивающие структурные формы биогенного кремнезема, предохраняли при жизни скелеты губок от растворения в морской среде. Каждый слой кремнезема спикулы отдельно покрывался белковым или органическим соединением подобного ему типа (спонгин, хитин, псевдохитин, конхиолин и т.п.). После смерти кремнеорганизма белковые соединения довольно легко разлагались. Хитин в морских илах и продукт его распада – глюказамин под действием микроорганизмов, способных выделять хитиназу, переходили в гуминоподобные легкорастворимые соединения – меланоидины. Распад спонгина значительно отражался на дальнейшем сохранении биогенного кремнезема. Разложение белковых соединений сопровождалось выделением азотсодержащих образований, которые повышали щелочность среды. Это способствовало послойному растворению кремнезема спикул с одновременной глобуляцией SiO_2 аморф.

В плифах под микроскопом очень часто наблюдаем, как глобулы кремнезема в виде многочисленных единичных икроподобных агрегатов неравномерно отделяются от спикул губок и окружают их отдельные формы, образуя на месте биогенных остатков весьма причудливые ажурные узоры абиогенной структуры. При полном растворении спикулы на ее месте часто отмечаются только стерильные виделения глауконита или глинисто-кремнеземного вещества, которым был заполнен канал спикулы еще до ее растворения. Если и эти реликты спикулы исчезают, кремнистая порода приобретает аморфогенную структуру. Наблюдаем крилтобиогенный силицит, у которого структура породообразующего кремнеземного вещества характеризуется глобулярным, неясно глобулярным или гиалоподобным строением.

Физико-химическая природа растворения биогенного кремнезема и повторного его выпадения в осадок довольно сложна. Многие аспекты этой проблемы рассмотрены в работах Н.М.Страхова, А.П.Лисицына, С.В.Бруевича, Ж.Милло, К.Краускопфа, В.П.Казаринова, Ю.П.Казанского, В.А.Копейкина и других исследователей. Опираясь на литературные материалы и данные собственных исследований, попытаемся изметить ход изменения биогенного кремнезема меловых губок в процессе их растворения и на этой основе представить схему формирования биогенных и криптобиогенных силицитов.

Скелетные остатки губок, диатомей и других кремнеорганизмов, состоящие из легкорастворимого биогенного кремнезема, уже на первых этапах захоронения подвергались растворению. Ход этого процесса определяли резкая ненасыщенность кремнеземом придонных вод, величина pH среды, гидродинами-

ческие условия, геохимическая природа органогенного кремнезема, деятельность микроорганизмов и бактерий и др.

Величина pH морской и океанской воды (Бруевич, 1958; Kreuskopf, 1959; Богоявленский, 1966) составляет 7,5-8,5. Содержание кремнекислоты в наддонной морской и океанской воде весьма низкое - 0,5-2,5 мг/л; оно возрастает в иловой воде до 26-60 мг/л (Страхов, 1971). Очевидно, что концентрация SiO_2 в иловых водах меловых морей могла быть большей при интенсивном и непрерывном прохождении в осадке процессов разложения биогенной массы кремнеорганизмов (или других форм легкорастворимого кремнеземсодержащего материала) и достигать на определенных этапах точки насыщения иловой воды кремнеземом.

Для выяснения условий формирования кремнистых пород мезо-кайнозоя принципиальное значение имеет знание физико-химической природы иловой и наддонной воды древних морских и океанских водоемов. В этом отношении имеют важное значение работы Н.М.Страхова, А.П.Лисицына, П.Л.Безрукова, С.В.Бруевича, А.Н.Богоявленского о составе, минерализации и других физико-химических особенностях вод и осадков древних и современных водоемов. Согласно данным Н.М.Страхова (1971), минерализация, ионные соотношения и содержания микроэлементов в поровых водах океанских отложений начиная с сеномана (т.е. на протяжении последних 90-100 млн. лет) "отвечают современной нормальной океанской воде, слегка измененной процессами редукции сульфатов и взаимодействием с твердой фазой осадков в раннем диагенезе" (Страхов, 1971, стр.9). "Содержание SiO_2 в поровых водах древних океанических отложений до сеномана включительно, - отмечает Н.М.Страхов (1971, стр. 10), - строго отвечает содержанию его в поровых водах современных осадков".

В аспекте этих данных становится очевидным невозможность прохождения процесса хемогенной садки кремнезема из морских и океанских вод мезозойского периода. Материалы по изучению фоссилизации кремнеорганизмов (губок) и формированию крипто- и явно биогенных силицитов меловых образований Восточно-Европейской платформы убедительно подтверждают и наглядно иллюстрируют биогенную природу весьма широкого литологического спектра пород группы криптогенных силицитов (трепелы, опики, халцедонолиты и др.) (рис.15).

Данные изучения фоссилизации остатков кремнеорганизмов бассейнов мелового периода позволяют с уверенностью предположить, что спикуловый материал, выпавший в осадок на первых этапах захоронения, характеризовался свойствами рентгеноаморфного кремнезема (опал), в частности такой же растворимостью, как и аморфный кремнезем. Это допущение обосновывается данными экспериментальных исследований растворимости биогенного и abiогенного кремнезема (Kreuskopf, 1956, 1959; Millot, 1964; и др.). При увеличении pH, начиная с 8,5-9, твердая фаза аморфного кремнезема начинает заметно растворяться. Растворение его резко увеличивается при pH=9. Если принять, что величина pH осадка неоднократно изменялась под действием определенных физико-химических агентов, то вполне вероятно, что в осадочном образовании на отдельных этапах могли возникать благоприятные условия для растворения губковой биомассы. В явно ненасыщенном кремнеземом осадке скелетные остатки постепенно растворялись, насыщая кремнекислотой иловые растворы. Выпавший из раствора кремнезем биогенного происхождения в данном случае уже характеризовался явно аморфогенными структурами. Этот процесс в природных условиях не всегда протекал при однозначных параметрах среды. На величину его развития влияли многие факторы, которым под-

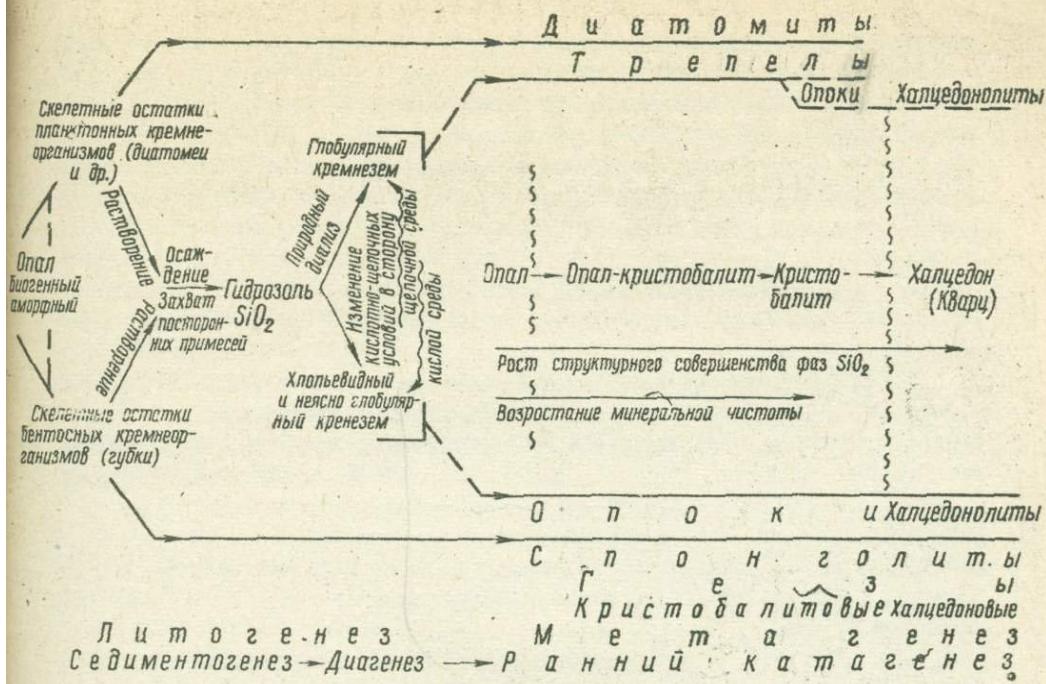


Рис. 15. Схема образования биогенных и криптогенных силицитов платформенных формаций.

вергался кремнеземсодержащий осадок (изменение pH и Eh, наличие CO₂, ход аутигенного минералообразования, нарушение создавшихся физико-химических условий в результате деятельности инфузий, бактерий и др.).

Значительный интерес представляет вопрос о форме выпадения в осадок кремнезема после растворения биогенной кремневой массы на месте ее седиментационного захоронения. Исходя из теоретических представлений и экспериментальных данных, полученных исследователями, изучавшими систему кремнезема (Берестнева, Корецкая, Каргин, 1949; Айлер, 1959; Эйттель, 1962; Мельник, 1973а, б), можно полагать, что природные SiO₂-золи, по аналогии с их искусственными разностями, содержат наряду с истинно растворенной SiO₂ и коллоидную кремнекислоту.

Электронномикроскопическими исследованиями структуры гидрозоля кремнекислоты установлено (Берестнева, Корецкая, Каргин, 1949), что при разных pH равновесие между коллоидной и молекулярно растворенной SiO₂ весьма различно. Так, при pH 8,3-9,0, и главным образом при pH 9,0, З.Я.Берестнева с соавторами (1949) получили гидрозоль SiO₂ с преимуществом коллоидных частиц (при наличии истинно растворенной SiO₂), которые представляли собой глобулярные образования величиной от нескольких сотых до 0,1 мк. Содержание их в гидрозолях SiO₂, как было установлено, зависит в основном от величины pH.

Если допустить, что таким образом образуются SiO₂-золи в природе, то в определенной степени можно объяснить возникновение глобулярного кремнезема, принимающего участие в строении отдельных типов силицитов (трепельы, опоки, гезы, спонголиты и др.). Так, при повышении pH, которое опредито

влияет на равновесие между коллоидной и истинно растворенной частями SiO_2 , в значительных количествах формируется коллоидная составляющая. Повышение величины pH осадка обычно наступает на определенном этапе его существования. В ходе физико-химического уравновешивания многокомпонентной минеральной системы в результате накопления различных минеральных веществ в осадке на определенном этапе седиментогенеза "среда осадка из окислительной превращается в восстановительную, в ней его понижается, а pH после некоторого понижения в самом начале процессов обычно повышается" (Н.М.Страхов, 1960б, стр.79). В щелочном гидролизе, как установлено экспериментально (Эйттель, 1962), довольно быстро происходит агрегация частиц SiO_2 , гелификация идет довольно медленно.

В.П.Мельник, изучая кинетику осаждения кремнезема в условиях, близких к природным, отмечает, что "коагуляция коллоидов и последующее осаждение аморфных частиц - процесс очень медленный, продолжающийся годами даже в лабораторных условиях" (Мельник, 1973в, стр.9). Полимеризованные частицы в процессе старения гидролиза кремнекислоты переходят в более крупные агрегатные частицы. Так, в искусственно полученных очень чистых гидролизах кремнекислоты О.Е.Радчевский и Г.Риктер (Эйттель, 1963) под электронным микроскопом наблюдали переход полимеризованных частиц SiO_2 в агломератные диаметром 0,2 мк.

Наши электронномикроскопические исследования силицитов показали наличие в них первичных округлых частиц SiO_2 диаметром от сотых долей до 0,1-0,2 мк. Такие выделения мы наблюдали почти во всех типах силицитов. Иногда плотные скопления таких округлых выделений образуют очень своеобразный и характерный для меловых силицитов тип репликовой поверхности (микроглобулярную поверхность) (Сеньковский, 1973а). Вполне вероятно, что крупные глобулы изотропного кремнезема размером в несколько микронов, которые широко распространены в исследуемых породах мела, по своему происхождению представляют агломератные частицы SiO_2 . На их поверхности наблюдаются многочисленные шаровидные формы диаметром от сотых долей до 0,2 мк, которые нередко соединяются между собой, образуя дендривидные отростки "глобул" кремнезема. Эти микроглобулярные выделения представляют собой те первичные агломератные частицы SiO_2 , которые сформировались в процессе старения гидролиза кремнекислоты.

Следовательно, глобулярный кремнезем трепелов и опок можно рассматривать как генерацию SiO_2 , сформированную в результате перехода кремнекислоты от молекулярно-дисперсного к коллоидному состоянию (после растворения биогенного кремнезема в осадке и повторного его осаждения). Крупные глобулы SiO_2 , слагающие трепелы, формировались в результате агрегации мелких коллоидных частиц кремнезема. Частицы хлопьевидного строения, играющие роль своеобразного заполнителя межгранулярного пространства, обусловлены наличием ионной формы кремнекислоты в первичном коллоидном растворе. Количественное соотношение двух названных морфологических форм SiO_2 в составе глобулярных силицитов скорее всего связано с изменениями кислотно-щелочных условий среды в процессе диагенетической переработки биогенной (губковой, радиоляриевой, диатомовой и др.) массы осадка, а также определялось процессом природного дигенеза.

При петрографическом и минералогическом изучении скелетных остатков кремневых губок встречаемся с таким интересным явлением. В шлифах очень часто наблюдаются одновременно в одной и той же породе как кристобалитовые, так и халцедоновые спикулы. Другими словами, в литифицированной поро-

де биогенный кремнезем, который представлен спикулами кремневых губок, претерпевших в одинаковой степени диагенетические преобразования, сложен неодинаковыми минералогическими формами SiO_2 . Исследуя минеральный состав кремнезема скелетных остатков губок этого фоссилизационного типа (второй тип), можно подразделить последний на два подтипа. К первому подтипу относятся скелетные остатки губок, первично сложенных кремнеземным веществом, которое после выпадения в осадок легко раскристаллизовалось в стабильную фазу SiO_2 (халцедон). Ко второму подтипу принадлежат скелетные формы губок, биогенный кремнезем которых сохранился в виде таких метастабильных модификаций SiO_2 , как опал-кристобалит и низкотемпературный кристобаллит. При изучении фоссилизированных остатков (спикул) этих двух подтипов установлено, что по морфологическим признакам халцедоновые и кристобалитовые спикулы также значительно отличаются между собой и являются остатками разных классов кремневых губок (десмоспонгий и шестилучевых губок).

Фоссилизированные формы представителей кремнистых губок (*Siphonia* и др.), а также некоторых родов класса шестилучевых губок (например, *Creticularia*, *Ventriculites* и др.) обычно сложены изотропным кремнеземом с характеристикой низкотемпературного кристобалита разной степени структурной неупорядоченности. Халцедонизированные скелеты отмечаются в основном у губок рода *Geoloptychium*, которые часто проявляют повышенную способность к растворению (спонголиты альбских отложений района Дарабан, Сокола, Гринчука).

При исследовании фоссилизированных остатков меловых губок возникают два вопроса. Во-первых, какие факторы сохранили биогенный кремнезем от растворения на стадиях седиментогенеза и диагенеза и, во-вторых, какие из них ускоряли или, наоборот, тормозили переход биогенного SiO_2 от аморфного кремнезема до структурно наиболее совершенной фазы SiO_2 , которой является кварц.

В меловых породах находятся спикулы губок, сложенные такими, на первый взгляд, мало стабильными модификациями кремнезема, как опал-кристобалит и α -кристобалит. На протяжении весьма значительного промежутка геологического времени (60–100 млн. лет) эти метастабильные фазы SiO_2 должны были уже давно перейти в кварц. Однако они до сих пор сохраняются в меловых образованиях как платформенных, так и океанических формаций. Эти особенности сохранения скелетных остатков ископаемых и современных морских кремнеорганизмов в последнее время начали более детально изучаться.

По нашим данным, касающимся изучения фоссилизации и сохранения скелетных остатков губок из меловых платформенных отложений, можно предполагать, что одна из главных причин разного поведения биогенного кремнезема тот факт, что кремнеорганизмы разных видов строили свой скелет из химически неодинакового кремнеземного вещества. Примеси определенных химических элементов, экстрагированные организмами в том или ином количестве вместе с кремнеземом из морской воды, существенно влияли на структурное преобразование биогенного кремнезема. Известно, что диатомеи при жизни из морской воды экстрагируют алюминий, железо, магний (Айлер, 1959; Левин, 1961; Лисицын и др., 1966). Эти химические элементы играют роль своеобразных ингибиторов в процессе растворения биогенного кремнезема. По-видимому, не в меньшей мере они влияли и на процесс раскристаллизации аморфного SiO_2 .

При рассмотрении этого вопроса важное значение приобретают исследования М. Бюргера (1936, 1954) о влиянии на стабильность кремнезема постоянных примесей, которые могут входить в его структуру как интерстициальные твердые растворы. Введение в кристаллическую фазу кремнезема с откры-

той структурой (например, в кристобалит, тридимит), любого элемента (алюминий, железо и др.), компенсирующего валентность, препятствует его переходу в кварц. "Загрязненный кремнезем не может формироваться в форме кварца, ибо он должен образовать тридимит или кристобалит. Уже раз отложенные такие кристаллы не могут считаться нестабильными" (Бюргер, 1936).

Представления М.Бюргера проливают свет на причину относительной стойкости метастабильных природных форм кремнезема. Очевидно, в состав отдельных типов биогенного кремнезема входили как посторонние примеси определенные химические элементы. Последние, являясь своеобразными ингибиторами, тормозили растворение твердой фазы биогенного кремнезема и, в свою очередь, в определенной степени предопределили кинетику трансформации аморфного кремнезема в криптокристаллическую модификацию SiO_2 (низкотемпературный кристобалит и т.д.). Таким образом, можно предполагать, что одной из причин наличия кристобалитовых или опал-кристобалитовых спикул наряду с халцедоновыми в исследуемых породах является неодинаковый состав первичного биогенного кремнезема. Аморфный кремнезем спикул, в состав которого входили примеси определенных химических элементов, в процессе аутогенного минералогенеза трансформировался до низкотемпературного кристобалита повышенной стабильности. Более чистый биогенный кремнезем, из которого губки других видов строили свой скелет, был исходным материалом для формирования халцедоновых параморфоз по опаловым скелетным остаткам (спикул) губок.

Сохранение спикул в меловых породах, вероятно, обусловлено и другими факторами. Первый из них – это повышенная скорость перехода в определенных условиях аморфного биогенного кремнезема в одну из кристаллических форм SiO_2 (кристобалит, халцедон). Этот процесс мог завершаться уже на стадии раннего диагенеза. Данное предположение подтверждается термодинамическими расчетами трансформации кремнезема в природе, проведенными С.Мицутани (1967, 1970). Вторым фактором, существенно влияющим на сохранение в природе раскристаллизованного в той или иной степени биогенного кремнезема, была весьма низкая растворимость отдельных метастабильных форм SiO_2 по отношению к аморфному кремнезему, т.е. к опалу. Растворимость таких модификаций SiO_2 , как кристобалит, халцедон и кварц, в 6–12 раз ниже растворимости аморфного кремнезема (Millot, 1964; Копейкин, 1971). Растворимость для кристобалита составляет 20 мг/л, кварца – 7 мг/л. Весьма высокой растворимостью характеризуется аморфный кремнезем (120–140 мг/л). Из приведенных данных видно, что с ростом структурного совершенства природных форм кремнезема значительно понижается его растворимость. Это значит, что такой фактор, как скорость трансформации биогенного кремнезема, на определенных этапах развития осадочных образований, наряду с другими факторами, в известной степени предопределял сохранение органических остатков кремнеорганизмов от растворения после их захоронения в осадке.

Проблеме минералогии и геохимии процессов вторичного преобразования скелетных остатков кремнеорганизмов посвящено мало специальных работ, что, в свою очередь, и отразилось на интерпретации отдельных вопросов генезиса мезо-кайнозойских силицитов. Изучение фоссилизации скелетных остатков ископаемых кремнеорганизмов, в частности изменения первичной структуры и состава кремнеземного вещества под действием постседиментационных процессов, а также исследование вторичных изменений конхиолина и других органических соединений, их химической и структурной связи с неорганической частью – кремнеземом – несомненно представляют значительный интерес для решения отдельных вопросов не только литологии, а и палеонтологии и палеомикробиологии.

АУТИГЕННЫЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ КРЕМНЕЗЕМА И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ ЛИТОГЕНЕЗА

Физико-минералогические исследования метастабильных форм осадочного кремнезема

Использование новейших физических методов в минералогии, в частности в исследовании природы аутигенных минералов кремнезема, способствовало получению новых, весьма интересных данных о строении отдельных стабильных и метастабильных форм SiO_2 . Такие формы осадочного кремнезема, как опал (рентгеноаморфный), низкотемпературный кристобалит, кварц, а также его разновидности волокнистого строения — халцедон, кварцин и др. — принимают участие в составе отдельных типов осадочных пород, которые в некоторых случаях составляют ценные полезные ископаемые.

Дифрактометрические исследования

Для получения наиболее достоверной характеристики аутигенного опала был проведён комплекс работ по выявлению относительно чистого природного кремнезема, минимально затронутого процессами монотропных превращений. С этой целью, кроме опаловых пород юго-западной части Восточно-Европейской платформы, были изучены диатомовые, спонгиевые и глобулярные опаловые породы следующих месторождений: Джадзорского, Гндевазского, Шиовского, Кутейниковского, Коноплянского, Мантулинского, Первозванского, Каменно-Ярского, Велико-Бурдуцкого, Зикеевского, Саринского, Анненковского, Инзенского и др. Для сравнительной характеристики также изучались благородные опалы постмагматического происхождения из месторождений Максимовского (Казахстан), Эльдак (Грузия), Нурнусского (Армения), из пегматитов Волини, а также опал (кахолонг) гипергенного происхождения из метасоматических силикатов сеномана бассейна Гориши (с. Васькивцы).

Из опаловых пород, называемых месторождений наиболее чистыми, не содержащими других модификаций кремнезема, оказались диатомиты Армении из Гндевазского и Джадзорского месторождений, дифрактометрическую характеристику кремнеземового вещества которых мы приняли за эталон опала осадочного происхождения (рис. 16, поз. 3, 4).

Опал (рентгеноаморфный). Дифрактограммы опала (рис. 16, поз. 1-4) характеризуются наличием сильно дисперсного рефлекса в диапазоне $18-26^\circ 2\theta$ (около $4,9-3,4 \text{ \AA}$). Для опала чистых разновидностей гндевазского и джадзорского диатомитов, который характеризуется структурой неупорядоченностью, интенсивность гало достигает 50-60% по отношению к интенсивности рефлекса $3,34 \text{ \AA}$ кварца, принимая величину последнего за 100%.

Дебаеграммы некоторых образцов осадочного опала характеризуются диффузионной полосой, максимум которой наблюдается в области около $4,1 \text{ \AA}$. На дебаеграммах кремнезема отдельных разновидностей силицитов Приднестровья (диатомиты Рыбницкого месторождения) отмечается интенсивное почернение дебаеграмм в диапазоне малых углов и наличие диффузионных полос.

Полученные дифрактограммы осадочного опала обнаруживают аналогию с дифрактограммами чистого биогенного кремнезема ("опал-диатомового типа") кремнистых пород плиоценена формации Оглала западного Канзаса (Swineford, Franks, 1959), а также миоценовых диатомитов других районов мира, приведенных в работе С.Мицутани (1970).

Исследователи (Levin, Ott, 1933; Jones, Segnit, 1971; и др.), изучавшие благородные опалы гидротермального происхождения, в отдельных случаях отмечали на порошковых диаграммах нечеткие диффузионные полосы $2,0$; $1,5$ и $1,2 \text{ \AA}$. Интенсивность таких рефлексов весьма слабая, и последние во многих случаях на дебаеграммах не проявляются (Jones, Segnit, 1971). Проведенные нами сопоставления показали, что приведенная характеристика опалов осадочного происхождения почти тождественна характеристике структурно несовершенного кремнезема опалов (в том числе благородных и других его разновидностей), находящихся в отдельных типах кристаллических пород. Так, полученные дифрактограммы осадочного опала почти полностью повторяют характеристику дифрактограмм благородных опалов Австралии (Jones, Sanders, Segnit, 1964; фиг. I, G, H; Jones, Segnit, 1971; фиг. I). Характерной чертой последних является наличие в некоторых случаях рефлексов в области больших углов ($2,0$; $1,5$ и $1,2 \text{ \AA}$). Такие рефлексы нам не удалось установить в опале биогенного происхождения. Это несущественное, на первый взгляд, различие между опалом (рентгеноаморфным) биогенного и опалом (рентгеноаморфным) гидротермального происхождения заслуживает должного внимания в теоретическом отношении, так как может оказаться одним из критериев выяснения генетической природы кремнезема, участвующего в строении отдельных осадочных образований.

Опал-кристоаллит. Под названием "Tief-Cristobalit-Opal" Отто Брейц в 1957 г. впервые выделил и описал своеобразную форму низкотемпературного кристобалита с характерной для нее неупорядоченной структурой. Исследование этой формы SiO_2 посвятили свои работы О.В.Флерке (1955, 1961), Д.Бардоши, Й.Конда, Ш.Раш-Шик и В.Толнаи (1965).

В опал-кристоаллите тетраэдры SiO_4 закономерно сочетаются в одном направлении, т.е. в плане, в то время как по вертикали наблюдается неупорядоченность в расположении слоев. Последние чередуются то с периодом повторяемости два (ABAB), что отвечает по упаковке тридимиту, то с периодом повторяемости три (ABCABC), что отвечает по упаковке кристобалиту. В опал-кристоаллите кристобалит и тридимит не являются самостоятельными фазами — они слагают лишь структурные элементы этой формы кремнезема.

Исследования изотропного кремнезема силицитов мезо-кайнозоя свидетельствуют о наличии постепенного перехода между опалом рентгеноаморфным и опал-кристоаллитом. Наиболее наглядно эти свойства обнаружены в криптобиогенном кремнеземе, участвующем в строении силицитов маастрихтских отложений Росточья. По структурному совершенству в модификации опал-кристоаллита намечается выделение таких ее разностей, как опал-кристоаллит-I и опал-кристоаллит-II. Это подразделение проведено нами в постановке вопроса о проведении дальнейших специальных минералогических исследований SiO_2 .

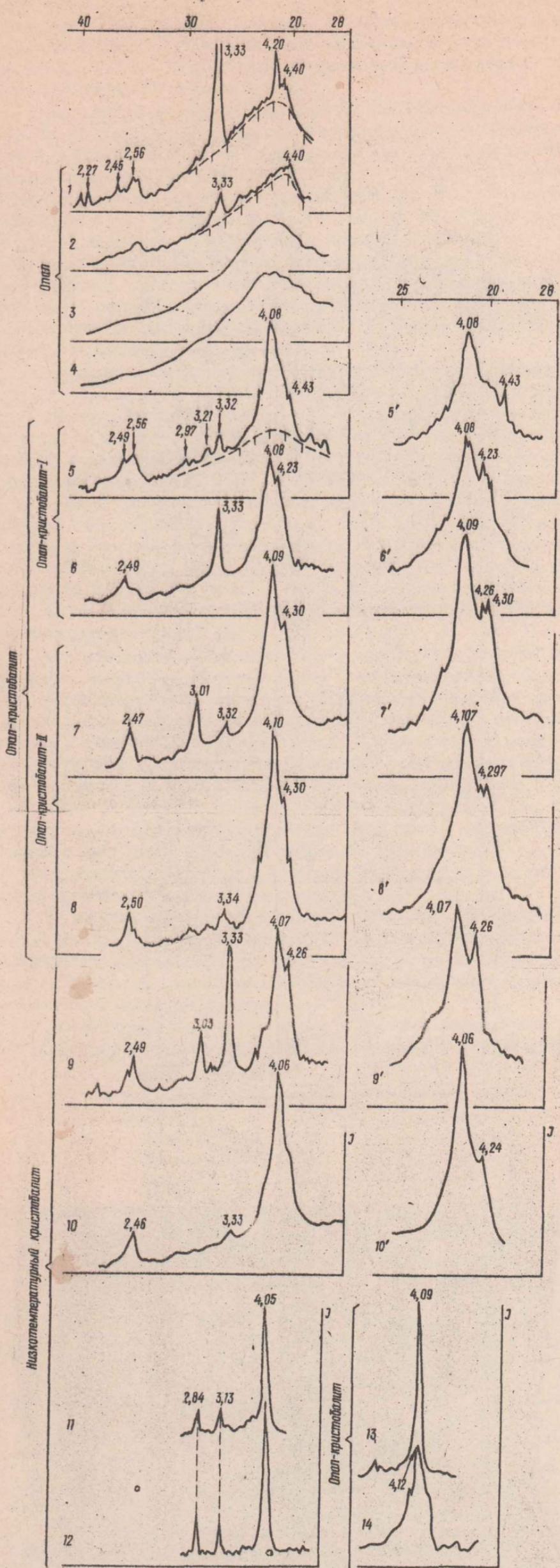


Рис. 16. Рентгенофрактограммы метастабильных форм кремнезема (ряд опал — опал-кристобалит — низкотемпературный кристобалит).

О п а л (рентгеноаморфный): 1 - диатомит, олигоцен, с. Добромиль, Карпаты (фракция SiO_2 с примесью терригенного кварца и мусковита); 2 - диатомит, сармат, Рыбницкое месторождение, Днестр; 3 - диатомит, плиоцен, Гидеважское месторождение, Армения; 4 - диатомит, плиоцен, Джадзорское месторождение, Армения. О п а л - к р и с т о б а л и т: 5 - фракция < 1 мк из кремнеземного известняка, маастрихта, Потальческое месторождение спонгииевых силициев (Украина); 6 - некарбонатный остаток спикулового известняка, маастрихт, с. Седлице (Польша); 7 - опока, верхний альб, Китайгород (Украина); 8 - глобулярный кремнезем трепела, верхний сеномантурон, с. Голошничи, Днестр; 9 - опока, верхний альб, скв. Коршев-Испас-59, гл. 320 м, окрестность Заболотова (Украина); 10 - эмалевидный кахолонг, сеноман (?) - палеоген, с. Васильевцы р. Горынь. Н и з к о т е м п е р а т у р н ы й к р и с т о б а л и т: 11 - выделения SiO_2 из пустот в обсидиане, Иние, Калифорния, США; 12 - осадок SiO_2 гидротермального источника, Тайвань. О п а л - к р и с т о б а л и т: 13 - аутигенный SiO_2 бентонитовых глин, миоцен, месторождение Гейлс, Техас, США; 14 - диатомит, миоцен, формация Монтерей, Калифорния, США. (Данные 11-14 из работы И. Гендлерсон и др., 1971).

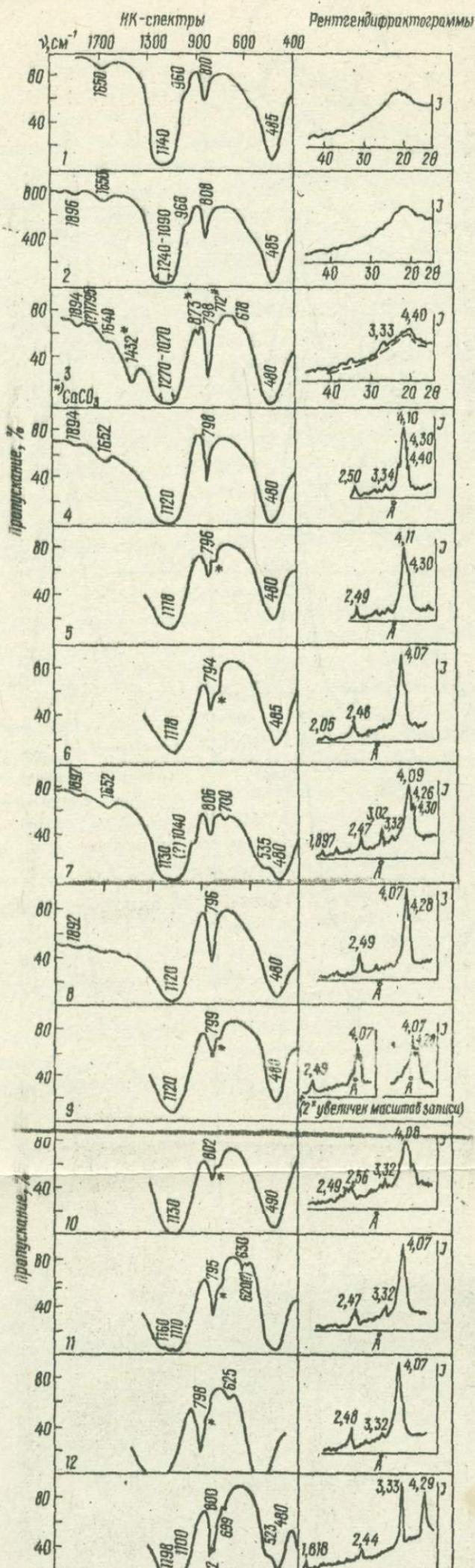


Рис. 18. Инфракрасные спектры пропускания и рентгенидифрактограммы аутогенных минералов кремнезема.
0 п а л: 1 - диатомит, плиоцен, Джрадзорское месторождение; 2 - диатомит, плиоцен, Гадважское месторождение; 3 - диатомит, сармат, Рыбницкое месторождение. О п а л - кристобалит: 4 - 6 - глобулярный кремнезем, трепел, верхний сеноман- (?) турон, с. Голомыцы, р. Днестр; 7 - неясно глобулярный кремнезем, опока, верхний альб, с. Китайгород, р. Тарнава; 8 - глобулярный кремнезем, трепел, верхний сеноман- (?) турон, с. Ялдова, р. Днестр; 9 - глобулярный кремнезем (фр. 1-10 мк), кремнеземный известняк, верхний сеноман, с. Карповка, р. Днестр; 10 - неясно глобулярный кремнезем (фр. < 1 мк), кремнеземный известняк, маастрихт, Пото-льское месторождение силицитов. Н и з к о т е м п е р а т у р и й кристобалит: 11-12 - глобулярный кремнезем из капсулированных каверн в глыбовых халцедонолитах, верхний сено- маи, с. Козлив, р. Днестр. К в а р ц: 13 - кристалл кварца, друзья кварца в каверне пластового халцедонолита, верхний альб, Гринчук- ское месторождение халцедонолитов, р. Днестр.

Опал-кристобалит-I (рис. I6, поз. 5, 6) характеризуется высокой степенью структурной неупорядоченности кристобалитовых и тридимитовых слоев. На дифрактограмме наблюдается хорошо выраженная выпуклость (гало), ось которой располагается в области $4,0\text{--}4,1 \text{\AA}$. На выпуклости фиксируется рефлекс $4,12\text{--}4,09 \text{\AA}$. Пик в этой области может быть слабо осложнен ярким тридимитовым рефлексом $4,3\text{--}4,28 \text{\AA}$. На дифрактограмме данной минеральной формы SiO_2 часто замечен слабый рефлекс $2,49 \text{\AA}$.

Опал-кристобалит-II (рис. I6, поз. 7, 8). На дифрактограмме четко фиксируется интенсивный кристобалитовый рефлекс величиной $4,12\text{--}4,09 \text{\AA}$, а также рефлекс $2,51\text{--}2,49 \text{\AA}$. Расчеты показывают, что главный кристобалитовый пик, как правило, осложнен рефлексом $4,30 \text{\AA}$, который в большинстве случаев для осадочного кремнезема смещен в сторону больших углов и фиксируется в $4,28 \text{\AA}$. Интенсивность (I) последнего весьма различна: от четко выраженного до слабо наблюдаемого (при обычном масштабе записи) с конфигурацией яркого изгиба, осложняющего плечо главного кристобалитового пика. При соответствующем изменении масштаба записи, как показали проведенные экспериментальные работы, данный рефлекс становится более четким. Это наглядно видно при сравнении дифрактограмм одного и того же образца, записанных в разных линейных масштабах (рис. I6, поз. 5'-10 и 5'-10').

Главный кристобалитовый пик, осложненный рефлексом тридимита ($4,30\text{--}4,28 \text{\AA}$), нередко также осложняется рефлексом $4,26\text{--}4,24 \text{\AA}$, который принадлежит кварцу. Последний, как правило, не влияет на четкость тридимитового рефлекса (рис. I6, поз. 7 и 7'). Такую картину наблюдаем на дифрактограммах кристобалитсодержащих образований, в состав которых входит аутогенный или алотигенный кварц или халцедон. Интенсивность рефлекса кварца в области $3,33$ и $4,24 \text{\AA}$ различна в зависимости от содержания данной кристаллической фазы SiO_2 в образце. Установлено, что на дифрактограммах кристобалитсодержащих образований, в которых содержание кварца или халцедона достигает 25–30% (альбские опоки района Заболотова – УССР, туронские шерты окрестностей Аннополя над Вислой и гезы маастрихтских отложений с. Лехувки – ННР), вместе с кристобалитовым рефлексом почти такой же интенсивности фиксируется рефлекс кварца.

Экспериментально установлено, что в кремнеземном веществе силицитов, содержащем кварц (или халцедон) и опал (рентгеноаморфный), обнаруживается иная дифрактометрическая характеристика, чем в образованиях, сложенных кварцем и кристобалитом – см. дифрактограмму олигоценовых добромильских диатомитов из Скибовых Карпат (рис. I6, поз. 1). Породообразующее вещество этих диатомитов сложено органогенным опалом с примесью терригенного материала. На дифрактограмме хорошо отражены рефлексы кварца ($3,33$; $1,805$; $1,536 \text{\AA}$ и др.) и мусковита ($2,56$; $2,22$; $1,876 \text{\AA}$). Рефлексов кристобалита нет. Эта дифрактограмма имеет характерный диффузионный фон (гало) в области $3,4\text{--}4,6 \text{\AA}$, обусловленный наличием в породе рентгеноаморфного кремнезема, что отличает ее от рассмотренных дифрактограмм кремнеземного вещества, в состав которого входят кристобалит и кварц (или халцедон).

При анализе фактического материала установлено, что опал-кристобалит весьма широко распространен среди осадочных образований разных геологических формаций. Длительность его существования в стратиграфическом разрезе (см. рис. 20) больше, чем опала и α -кристобалита. В связи с этим он чаще встречается в осадочных породах.

Опал-кристобалит развит не только в породах, залегающих на континенте, а и входит в состав океанских осадочных образований (Calvert, 1971; Green-

wood, 1973). Для сравнения дифрактограмм опал-кристобалита, участвующего в строении силицитов, развитых на континенте и в океане, мы привели дифрактометрическую характеристику по С.Е.Кальверту (1972) некоторых кремнистых образований, вскрытых глубоководными скважинами в северной части Атлантического океана.

На дифрактограммах кремнеземового вещества сантон-кампанских и эоценовых порцелланитов, в составе которых принимает участие опал-кристобалит, обнаружен своеобразный профиль основного кристобалитового пика (рис.17). Заметное количество тридимитовой составляющей в кремнеземе прояв-

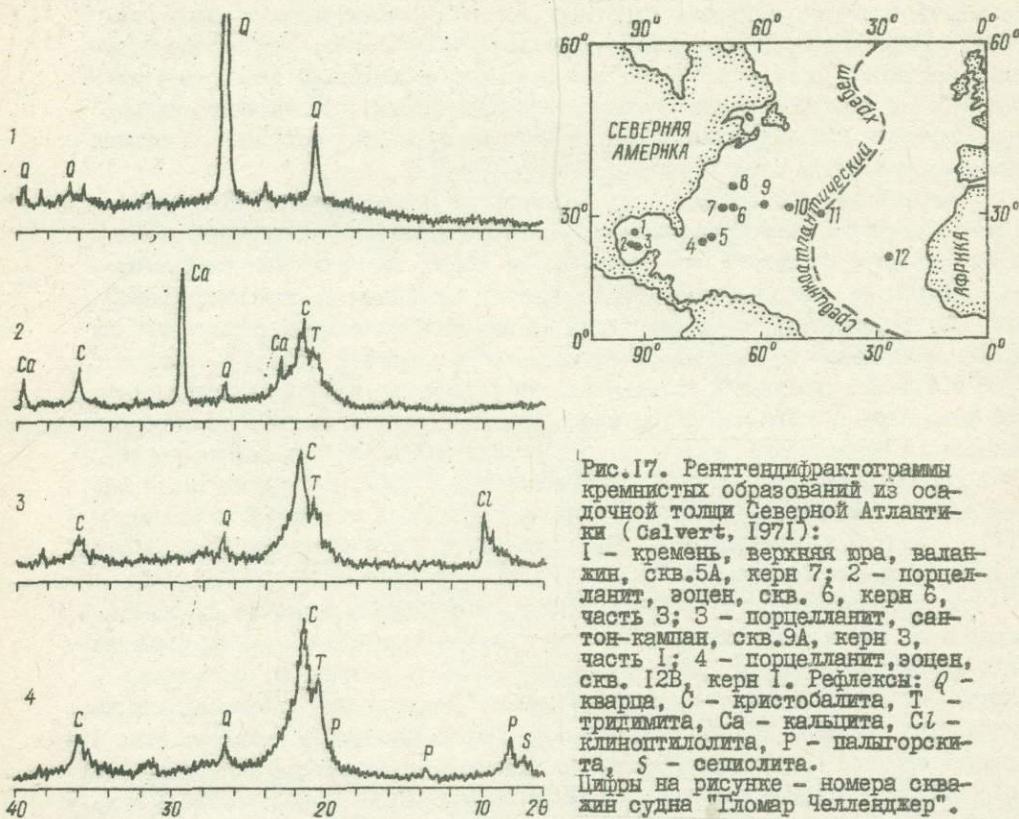


Рис.17. Рентгенодифрактограммы кремнистых образований из осадочной толщи Северной Атлантики (Calvert, 1971):
1 - кремень, верхняя яра, валанжин, скв.5A, керн 7; 2 - порцелланит, эоцен, скв. 6, керн 6, часть 3; 3 - порцелланит, сантон-кампан, скв.9A, керн 3, часть 1; 4 - порцелланит, эоцен, скв. 12B, керн 1. Рефлексы: Q - кварца, C - кристобалита, T - тридимита, Ca - кальцита, Cl - клинонитролита, P - палыгorskита, S - сепиолита.
Цифры на рисунке - номера скважин судна "Гломар Челленджер".

вилось в четкости рефлекса, которым осложнено плечо кристобалитового пика (С). Весьма характерная черта этих дифрактограмм, как и дифрактограмм, полученных нами для осадочного кремнезема биогенного происхождения, - повышенный параметр основания главного кристобалитового пика, что предопределяет низкое значение показателя структурного совершенства вещества. В порцелланитах более молодого возраста (Северная Атлантика, скв.6, эоцен) в кремнеземном веществе отмечается заметное гало в диапазоне около 22° 28° (рис.17), что связано с наличием рентгеноаморфного опала. Этот тип дифрактограмм очень сходен с дифрактограммами кремнеземного вещества, принимающего участие в строении вторичных опок маастрихтских отложений Росточья (Маполин, УССР, с.Лехувки, ПНР), а также шартов турона (бассейн Вислы). В

кремнеземе меловых порцелланитов Северной Атлантики (скв. 9А, сантон-кампан) более четко проявляется рефлекс $2,49 \text{ \AA}$. Дисперсный фон в диапазоне $19-23^\circ$ выражен слабо.

Анализ строения кремнеземного вещества свидетельствует о весьма несущественных отличиях структурного совершенства осадочного кремнезема, участвующего в строении силицитов, развитых в разных физико-геологических условиях. Это дает основание утверждать о низких термобарических условиях формирования древних порцелланитов океанских формаций.

Низкотемпературный кристобалит. В исследуемых образованиях мезо-кайнозоя низкотемпературный кристобалит, который по своей конституции отвечал бы эталонным образцам (α -кристобалит по Михееву, 1957, № 260; Дэна и др., 1966, табл. 35; Барту — см. работу Мак-Эван, 1955), отмечен в единичных случаях (Сеньковский, 1961б). Низкотемпературный кристобалит биогенного происхождения несколько отличен от эталонных форм, что на дифрактограммах выражается прежде всего сдвигом главного рефлекса в сторону малых углов ($4,06-4,09 \text{ \AA}$) (см. рис. Iб). Кристобалитовый рефлекс четко проявляется в виде широкого интенсивного пика. Отношение его высоты a к основе b^* , т.е. $a:b$, в исследуемых образцах составляет $4,0-10,0$. Вторым по величине интенсивности является рефлекс величиной $2,47-2,49 \text{ \AA}$. Другие рефлексы кристобалита на дифрактограммах вяльные, нечеткие, малоинтенсивные. Более четкую характеристику низкотемпературного кристобалита мы получили на основании расчета дебаеграмм (Сеньковский, 1961б). В низкотемпературном кристобалите, входящем в состав кремнеземных известняков сеноманских отложений юго-западного окончания Украинского щита (Сеньковский, 1973а, табл. I2), обнаружены дифракционные линии (\AA): $4,04-4,00; 2,48; 1,605; 1,449-1,435; 1,190$; он в значительной степени коррелируется с эталонными данными (Мак-Эван, 1955; Михеев, 1957).

Заканчивая рассмотрение результатов рентгенометрических исследований изотропного кремнезема, коротко остановимся на рефлексах, которые по своей характеристике отвечают высокотемпературному кристобалиту. Установлено два случая фиксирования рефлексов высокотемпературного кристобалита.

Первый случай. На дебаеграммах и некоторых дифрактограммах главный рефлекс кристобалита выступает в области $4,16-4,21 \text{ \AA}$ (при $J = 10$) и $2,518 - 2,537 \text{ \AA}$ (при $J=9$), что согласно эталонным данным отвечает рефлексам β -кристобалита. Рефлексов низкотемпературного кристобалита нет. Такую характеристику имеют некоторые чистые разновидности акарбонатных приднестровских трепелов (Сеньковский, 1973а).

Второй случай. На дебаеграммах и дифрактограммах глобулярного кремнезема наряду с рефлексами α -кристобалита отмечены рефлексы β -кристобалита. Такая картина получена для образцов кремнезема, входящего в состав кремнеземных известняков верхнего сеномана Подолья (реки Немия, Дерло), а также известковистых геев маастрихтских отложений Росточья (с. Лехувка, ПНР).

Причина появления рефлексов высокотемпературного кристобалита в явно низкотемпературных образованиях осадочного происхождения до сих пор окончательно еще не выяснена. О.В. Флерке (1955) объясняет это явление несовершенством структуры низкотемпературного кристобалита, который составляет агрегаты кристалликсов очень малых размеров. Линия (200) тридимита в опалах нередко совпадает с основной линией α -кристобалита (111).

* Величина широты пика ($4,06^\circ$) на высоте 50% его интенсивности (J).

Д.Бардоми и др. (1965), анализируя дебаеграммы низкотемпературного кристобалита, в том числе порошковограммы, на которых отмечены рефлексы α - и β -кристобалита (радиоляриты юрн, скв.Иркут-162 и скв.Локут-2, горы Баконь), и сравнивая их с дебаеграммами глобулярного кремнезема сеноманских известняков Приднестровья, опубликованными в одной из работ автора (Сеньковский, 1962), также считают, что это явление зависит от наличия в пробе опал-кристобалита. Ж.Ж.Милло, затрагивая этот вопрос, отметил, что "встречаются опалы, состоящие из низкотемпературного кристобалита и тридимита (т.е. опал-кристобалита. - Ю.С.), в большей или в меньшей мере неупорядоченные, и не обнаружены опалы, в которых наряду с низкотемпературным отмечен бы и высокотемпературный кристобалит" (Millot, 1964, стр.335).

Результаты рентгенидрафтометрических исследований представлены на схеме (рис.16), отображающей ход развития структурного совершенства модификаций осадочного необломочного кремнезема.

Спектроскопические исследования (метод ИК-спектрофотометрии)

Проведенные в последние десятилетия работы по исследованию инфракрасных (ИК) спектров отражения и пропускания минеральных образований показали, что при минералогических, кристаллохимических и других исследованиях физических свойств вещества метод ИК-спектроскопии не менее мощный, чем рентгенидрафтометрический. На основании изучения ИК-спектров минеральных образований установлено, что отдельным группам минералов и каждому из них в отдельности свойственна своя характеристика инфракрасного спектра (Moenke, 1962, 1962-1966). В последнее время кривые ИК-спектров минералов приобретают все большее значение при диагностических работах. В комплексе с данными рентгенидрафтометрии это позволяет более глубоко изучать природу минерального вещества.

Основным толчком в исследовании ИК-спектров кремнезема были работы по изучению структуры стекла и искусственных простейших силикатов на основе окислов калия, натрия и лития. ИК-спектры пропускания минералов группы кварца описаны совсем недавно (Савченко, Флоринская, 1956, 1958; Плюснина, Малеев, Ефимова, 1970; Власов и др., 1970; и др.). Полосы поглощения, отвечающие основным колебаниям атомов в решетке той или другой модификации кремнезема, находятся в технически труднодоступной области. А.Г.Власов и др. (1970) отмечают, что "до последнего времени отсутствовали сведения о спектрах поглощения кремнезема. Не был точно известен даже спектр поглощения кристаллического кварца, хотя изучением его отражения в инфракрасной области физики занимаются более 60 лет". ИК-спектры минералов группы кварца в области $<400 \text{ см}^{-1}$ еще слабее исследованы. Их описание находим лишь в единичных работах (Jones, Segnit, 1971; и др.).

ИК-спектры пропускания α -кварца, α -тридимита, α -кристобалита, кремнеземового стекла, полученные разными исследователями, на первых порах служили эталонами для определения структуры стекла. Несколько позже эти эталонные ИК-спектры кремнезема начали внедрять в минералогическую литературу и использовали некоторые исследователи для идентификации и определения ИК-спектров пропускания отдельных природных полиморфных модификаций кремнезема. К сожалению, в литературе по минералогии и особенно физике при описании ИК-спектров пропускания и отражения кварца, кристобалита, тридимита или опала (рентгеноаморфного) авторы очень часто не ука-

зывает генетическую принадлежность исследуемого минерала (или вещества) и его местонахождение, кристалломорфологические и другие минералого-физические особенности. Это значительно затрудняет использование таких данных, как в определительских, так и корреляционных целях при минералогических и других специальных работах. Так, в литературе при описании спектров опалов (Власов и др., 1970; Плюснина и др., 1970) не проведена их рентгendifрактометрическая характеристика, на основании которой можно было бы определить степень структурного совершенства исследуемых образцов. Как показывают исследования, не всякий опал есть опал в узком понимании термина. Часто в так называемом опале обнаруживается структура опал-кристобалита с низкой структурной упорядоченностью или кристобалита, и он четко отличается от опала, т.е. рентгеноаморфного кремнеземового вещества. На это в последнее время все больше обращают внимание исследователи (Jones, Segnit, 1970; Сеньковский, 1973а).

Весьма мало работ посвящено исследованию ИК-спектров пропускания минералов кремнезема осадочного происхождения, которые являются основными породообразователями таких пород, как диатомиты, трепелы, опоки, спонгоглины, радиоляриты, силикофлягеллиты, кремнеземные известняки, гезы, шерты, некоторые типы глин, а также участвуют в строении скелетных форм как иско-паемых, так и современных кремнеорганизмов (радиолярии, диатомовые водоросли, губки, силикофлягеллиты, хистрикосфера и др.). В последнее время некоторые из этих вопросов частично были рассмотрены в работах И.И.Плюсниной, М.Н.Малеева и Г.А.Ефимовой (1970), И.И.Плюсниной (1971), С.Е.Кальверта (1971), В.И.Гречина (1972), Ю.Н.Сеньковского (1973в), И.И.Плюсниной и М.А.Левитана (1973). Быстрое внедрение метода ИК-спектроскопии в лито-лого-минералогические и палеонтологические исследования связано, в частности, с тем, что при изучении биогенных форм кремнезема получаем дополнительные сведения об участии органических соединений в минеральном веществе. По данным ИК-спектров можно в некоторой степени проследить за процессом раскристаллизации аморфного кремнезема, а также обнаружить в отдельных его модификациях примеси посторонних минеральных компонентов и изучить участие в его строении воды, кремнийорганических, фосфорорганических и других соединений.

Структура решетки минерального соединения отображается профилем ИК-спектра, т.е. числом находящихся в нем полос, их интенсивностью, специфической строения, экстремумами определенной длины волн. Благодаря этим физическим параметрам можно по спектрам отличать не только определенные структурные типы минеральных соединений, а и их полиморфные модификации. Положение экстремумов полос пропускания в ИК-спектрах отдельных модификаций кремнезема по данным разных исследователей представлено в табл. I.

ИК-спектры пропускания кремнезема (Савченко, Флоринская, 1956, 1958; Плюснина и др., 1970; Власов и др., 1970; Jones, Segnit, 1970; Langer, Flörke, 1974) в диапазоне 1300–250 см⁻¹ характеризуются тремя главными полосами, наличие которых обусловлено колебаниями атомов кремния и кислорода в решетке кремнеземного вещества. Первая наиболее интенсивная полоса прослеживается в диапазоне 1250–1100 см⁻¹, две менее интенсивные – в области 830–750 и 530–460 см⁻¹. Кроме того, отдельные модификации SiO₂ характеризуются своими полосами. Так, для кварца – наиболее структурно совершенной фазы SiO₂ – характерны добавочные полосы 526, 695 см⁻¹, а также 784 и 1167 см⁻¹, для α -кристобалита – 625 и 1200, а для α -тридимита – 568 см⁻¹.

Дж.Б.Джонс и Э.Р.Сегнит (1971), изучавшие ИК-спектры опалов постмагматического происхождения, показали, что в области 700–250 cm^{-1} в таких природных формах SiO_2 , как рентгеноаморфный опал, опал-кристобалит и α -кристобалит, обнаружены специфические полосы. Так, в природном кристобалите ("opal-C")^{*} обнаружен спектр пропускания, очень близкий к спектру искусственного α -кристобалита с заметным ослаблением полос в диапазоне 620 и 385 cm^{-1} . В опал-кристобалите ("opal-CT"), т.е. в форме кремнезема с неупорядоченной структурой, полос 620 и 385 cm^{-1} нет. Для этой формы характерна широкая полоса с экстремумами 475 cm^{-1} . Спектр данной формы очень напоминает спектры тридимита и кремнеземового стекла. Рентгеноаморфный опал ("opal-A") характеризуется широкой полосой 465 cm^{-1} и низким процентом пропускания по отношению к опал-кристобалиту.

Приведенные ИК-спектры получены отдельными исследователями для минералов кремнезема постмагматического происхождения (благородные опалы, выделения кристобалита, тридимита, кварца). Для нас представляют интерес ИК-спектры полиморфных форм кремнезема осадочного происхождения, и в частности его биогенной разности. До сих пор нет работ, посвященных именно этому вопросу. Некоторые сведения о ИК-спектрах отдельных модификаций кремнезема, участвующего в строении некоторых типов осадочных пород, приведены в работах С.Э.Кальверта (1971), И.И.Плюсниной (1971), В.И.Гречина (1972), Ю.Н.Сеньковской (1973в), Минг-Шанг-Сунг (1962).

Сопоставляя ИК-спектры пропускания модификаций SiO_2 осадочного и постмагматического происхождений, видим, что они различны. Спектры биогенного кремнезема в некоторых моментах отличаются от эталонных ИК-спектров кремнезема. По-видимому, это обусловлено наличием в кремнеземе кремнийорганических соединений биогенного происхождения, а также примесей посторонних химических соединений. Рассмотрим ИК-спектры необломочного кремнезема осадочного происхождения.

Объектом наших спектроскопических исследований служили природные формы низкотемпературного оптически изотропного кремнезема биогенного происхождения, участвующего в строении отдельных литологических разновидностей силикатов и карбонатных пород мезо-кайнозойского возраста. Исследуемые формы характеризуются разной степенью структурного совершенства (табл.2).

Для сравнения характеристик ИК-спектров пропускания изотропного кремнезема из меловых и сарматских осадочных образований, а также образований более молодого возраста были исследованы плиоценовые диатомиты Армении – Гыдевасского и Джрадзорского месторождений. ИК-спектры пропускания модификаций осадочного кремнезема из мезо-кайнозойских отложений юго-западной части Восточно-Европейской платформы мы также прокоррелировали с опубликованными ИК-спектрами пропускания кремнезема, участвующего в строении отдельных типов кремнистых образований Кавказа, Камчатки, Сахалина, Атлантического и Тихого океанов (см.табл. 2).

Изученные формы ИК-спектров пропускания изотропного кремнезема из осадочных образований мезо-кайнозойского возраста можно подразделить на три группы.

Первая группа представлена опалом (рис.18,поз.1-3), ИК-спектр которого значительно отличается от ИК-спектров других модификаций кремнезема. Основные полосы ИК-спектра пропускания широкие, диффузионные и весьма часто неясного профиля. Первая самая интенсивная полоса расширена без четко выраженного экстремума и размещена в области 1240–1090 cm^{-1} . В отдельных случаях экстремум определяется более четко и находится в 1140 cm^{-1} . Зна-

*Классификация опалов по Дж.Б.Джонсу и Э.Р.Сегниту (1971).

чительно расширена и третья полоса – 485 см^{-1} . В исследуемых опалах на ИК-спектрах пропускания выделяется полоса 1650 см^{-1} , которую согласно экспериментальным данным (Плюснина и др., 1970; Плюснина, Левитан, 1973) можно связывать с колебанием молекул воды в опале. Наличие интенсивной полосы в этом диапазоне свидетельствует о значительном количестве в диатомовом кремнеземе гидравзасского и джадзарского диатомитов кристаллохимически не связанной воды.

Кремнезем рыбницкого диатомита из Молдавии содержит значительно меньшее количество молекулярной воды, о чем свидетельствует полоса с меньшим эффектом интенсивности. Полоса слабой интенсивности 618 см^{-1} обусловлена небольшим количеством кристобалитовой составляющей. Названная модификация кремнезема из-за малого ее содержания в диатомовом опале на рентгенидифрактограмме (см.рис.18,поз.3) не фиксируется. В составе рыбницкого диатомита по данным ИК-спектра пропускания четко фиксируется примесь кальцита (полосы 1432 , 878 и 712 см^{-1}). Последний в виде весьма вялых рефлексов отмечается по данным дифрактометрии.

Вторая группа представлена оптически изотропным кремнеземом, который в структурном отношении принадлежит к опал-кристобалиту (рис.18,поз.4-10). На ИК-спектрах более четко прослеживается экстремум главной полосы пропускания 1110 - 1120 см^{-1} . Значительное расширение наблюдается у полосы 480 см^{-1} . Наличие молекулярной воды отображает полоса 1652 см^{-1} . ИК-спектры кремнезема первой и второй группы слегка различаются. Это не улавливается по данным дифрактометрии. Такая характеристика свойственна главным образом слабо раскристаллизованному кремнезему, который слагает трепелы, опоки и отдельные разновидности спонголитов верхнего мела (сеноман, турон, сеной), а также входит в состав гез, кремнеземных и спикуловых известняков сеноманских, маастрихтских и дан-монтских отложений востока Западно-Европейской платформы.

Данная модификация кремнезема, т.е. опал-кристобалит, весьма широко распространена среди осадочных образований. Так, аналогичные или почти аналогичные ИК-спектры пропускания были получены для кремнезема кремнистых образований, вскрытых глубоководными скважинами на дне Атлантического и Тихого океанов (Calvert, 1971; Плюснина, 1971).

К третьей группе относятся ИК-спектры пропускания кремнеземного вещества со значительным содержанием низкотемпературного кристобалита (рис. 18, поз.II,I2). ИК-спектры кремнезема этой группы отличаются от спектров рассмотренных групп наличием полосы 625 - 630 см^{-1} , которая характерна для кристобалита. В единичных случаях были зафиксированы полосы, принадлежащие к "тридимитовым компонентам" (термин в понимании И.И.Плюсниной), которые осложняют плечо кривой при 630 см^{-1} .

Коротко остановимся на спектре этого типа и попытаемся на одном из примеров показать значение данных ИК-спектроскопии для изучения фазового состава кремнезема.

В капсулированных кавернах верхнесеноманских глибовых халцедонолитов бассейна Студеницы находятся скопления глобулярного кремнезема. Последний по строению глобул и их минеральному составу несколько отличается от глобулярного кремнезема трепелов и кремнеземных известняков. Ядра глобул сложены изотропным кремнеземом, а плотно обволакивающие их толстые оболочки – анизотропным кремнеземом. По данным рентгенометрических исследований мы установили в составе кремнезема этих глобул значительное количество кристобалита наряду с рентгеноаморфным опалом (Сеньковский, Иорыш, 1962).

Разновидность кремнистых образований	Местонахождение	Возраст	Характеристика по данным ИК-спектров**	Частота, см ⁻¹										
				1800	1600	1200	1100	1000	900	800	700	600	500	400
<u>Тихий океан</u>														
Донные кремнистые образования	Скв. 50, обр. 50.0-2CC	К ₂ (?)	Кварц, кристобалит и "тридимитовые комплексы"	-	1630	-	1175	1092	-	807 800 пл	-	697 555	515	460
То же	Скв. 49, обр. 49.1-2-CC	К ₂ (?)	То же	-	1670	-	1175	1092	-	807 840 пл	-	697 600	555 515	470
Донные кремнистые образования	Скв. 44, обр. 44.0-4-0	К ₂ (?)	Кварц, кристобалит и "тридимитовые комплексы"	-	1630	-	1175	1100	-	809 840 пл	-	697 616	560 515	470
То же	Скв. 46, обр. 46.0-1-6	К ₂ (?)	"Аморфизированная разновидность кремнезема"	-	-	-	-	1100	-	-	795	-	-	470
" "	Скв. 45, обр. 45.1-2-CC	К ₂	То же	-	1630	-	-	1095 1037 пл	918 пл	865	792	-	-	470
" "	Скв. 46, обр. 46.0-TOP	К ₂	" "	-	-	-	-	1100	-	-	795	-	-	460 430

+ - спектр не приведен; зо - отсутствует четко выраженный экстремум полосы; широкая полоса; пл - плечо; к - полосы кальцита.

* Тихий океан - по данным И.И.Плюсниной, 1971; Атлантический океан - С.Е.Кальверта, 1971; Камчатка и Сахалин - В.И.Гречина, 1972; Восточно-Европейская платформа и Кавказ - Ю.Н.Сеньковского (характеристика снята на спектрофотометре UR-20).

** Использована терминология авторов изучения ИК-спектров.

Д.Бардоми и др. (1965), анализируя в своей работе наши рентгенометрические данные, высказали предположение об участии фазы опал-кристобалит в составе глобулярного кремнезема из глыбовых халцедонолитов, мотивируя наличием гало 4,30 Å как отображения тридимитового рефлекса. Однако оставалось невыясненным, какими фазами SiO_2 представлены ядро и оболочка глобул. Как показали рентгendifрактограммы, тридимитовый рефлекс не отмечен, но четко фиксируется кристобалитовый пик на фоне небольшого гало (рис.18, поз. II,12). Вместе с тем ИК-спектры отмечают также наличие тридимита. На основании данных комплексных исследований можно утверждать, что ядра глобул сложены опал → опал-кристобалитом, а оболочки – низкотемпературным кристобалитом – лисатитом, который слабо двупреломляет в поляризационном свете.

Заканчивая описание ИК-спектров пропускания кремнезема, остановимся на характеристике кварца осадочного происхождения. На рис.18, поз.18, ИК-спектры пропускания модификаций кремнезема заканчиваются характеристикой кристалла низкотемпературного кварца, отобранного из друзы его крупных кристаллов в пластовом халцедонолите (альб, с.Гринчук, Днестр). В ИК-спектре фиксируются полосы, относящиеся к α -кварцу. В ряде моментов они отличаются от эталонного ИК-спектра в сдвиге экстремумов полос в ту или иную сторону длины волн. Отмечается отсутствие полосы 1167 cm^{-1} . Обнаружены полосы 1198 и 1100 cm^{-1} . На основании фиксации последних и общего характера профиля ИК-спектра было сделано предположение о наличии халцедоновой составляющей в исследуемой пробе кристаллического кварца. Как показали дальнейшие кристалломорфологические и микроскопические исследования, зародышами для образования друз кварца служили концы волокон радиально-лучистых сферолитов халцедона.

Обсуждение результатов. Анализируя материал, полученный в процессе изучения ИК-спектров поглощения изотропного кремнезема осадочного происхождения, обнаруживаем неполное соответствие их с ИК-спектрами поглощения, известными по литературным данным для таких форм, как аморфный кремнезем, α -кристобалит, α -тридимит и α -кварц. Наиболее наглядно это видно при сравнении первой полосы 1250–1100 cm^{-1} . Экстремумы кривой, полученные в этой области, обычно диффузионные, нечеткие, длина их волны составляет 1240–1070 cm^{-1} . Минимум в области так называемой третьей полосы тоже не всегда четкий, но более выразительный, чем в области первой полосы. Названные явления, относящиеся к волновой характеристике и природе конфигурации кривых колебания исследуемого изотропного кремнезема, обусловлены следующими причинами.

Кремнезем, содержащий примеси щелочей, дает соответствующие ИК-спектры поглощения и отражения (Власов и др., 1970). Обычно это проявляется в смещении экстремума первой полосы спектра кремнезема и отражается на ее интенсивности, в частности на характере выполнивания боков кривой. В исследованных нами образцах биогенного кремнезема и наблюдаем такие отклонения этого типа от стандартных спектров модификаций кремнезема.

Химический состав глобулярного кремнезема проанализированных образований свидетельствует о содержании в нем $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ от десятих долей до 1,25%, а также о заметной примеси других окислов. Химические примеси, по всей вероятности, проявились и в характере ИК-спектров кремнезема. Большие катионы щелочных и щелочноземельных элементов своим присутствием нарушают правильность размещения тетраэдров SiO_4 , что обуславливает структурную неупорядоченность вещества (Millot, 1964). Неупорядоченность тетраэдров SiO_4 в структуре опал-кристобалита ощущимо отражается на картине

спектра поглощения. Это выражается разной степенью выпложивания кривой в диапазоне 1250–1100 см⁻¹, сдвигом основных полос спектра пропускания, разной четкостью их экстремумов и др. Анализ экспериментальных данных показывает, что с ростом степени упорядоченности тетраэдров SiO₄ и уменьшением примесей посторонних ионов в изотропном кремнеземе более четко фиксируются экстремумы первой и третьей полос соответствующей интенсивности.

ИК-спектры осадочного необломочного изотропного кремнезема, представленного такими метастабильными формами SiO₂, как опал, опал-кристобалит, низкотемпературный кристобалит, или их смесь, отличаются в определенной степени от ИК-спектров тех же модификаций кремнезема гидротермального происхождения или искусственно полученного SiO₂. Очевидно, в процессе минералогенеза аутогенного кремнезема в ходе монотрофных превращений формы SiO₂ во времени формирования опал-кристобалита — кристобалита (4,05 Å) формируются определенные "примитивные" в структурном отношении формы кремнезема. Это предположение подтверждается при сравнении кривых ИК-спектров глобулярного изотропного кремнезема (рис. 18, поз. 4–7) с соответствующими спектрами пропускания стекловидных синтетических кремнеземных соединений (Власов и др., 1970, рис. II, поз. 21).

Данные рентгенометрических и спектроскопических исследований осадочного изотропного кремнезема дают основание выделять в его составе наряду с низкотемпературным кристобалитом и менее совершенные в структурном отношении фазы кремнезема. Они-то и составляют метастабильную форму кремнезема — опал-кристобалит с такими предполагаемыми его разновидностями, как опал-кристобалит-I и опал-кристобалит-II. Последние формируются в природных условиях в процессе перехода опала в α -кристобалит.

Дериватографические исследования

Минеральные образования под действием высокой температуры претерпевают определенные изменения в связи с прохождением характерных для отдельных соединений физических и химических процессов. При определенных критических температурах соединения разлагаются с выделением газовой или жидкой фазы, могут изменяться их кристаллическое строение, морфологические свойства и т.д. Эти превращения сопровождаются выделением или поглощением тепла, а также изменением веса образца.

Среди осадочных минеральных образований группы кремнезема кварцу присуща наиболее характерная дифференциальная термоаналитическая кривая (ДТА), на которой в области 575°C наблюдается эндотермический эффект, обусловленный превращением α -кварц \rightarrow β -кварц. В остальных модификациях осадочного кремнезема (опал, опал-кристобалит, низкотемпературные кристобалит и тридимит) этот эффект при названной температуре не отмечен.

Богатый материал по термическому анализу оптически изотропного кремнезема, являющегося породообразователем глобулярных силицитов и кремнеземных известняков нижнего и верхнего мела, показал некоторые отличия его состава, которые улавливаются по кривым ДТА. Среди кривых ДТА изотропного кремнезема различаются два типа.

Первый тип — это кривые ДТА, на которых полностью (или почти полностью) отсутствуют экзо- и эндотермические эффекты. Кривые ДТА почти прямолинейные, параллельные оси температур, что свидетельствует об отсутствии прохождения физических или химических процессов в образце при нагревании его до температуры 1000°C. Кривые ДТА этого типа отмечены в глобулярном кремнеземе, в составе которого доминирует рентгеноаморфный опал.

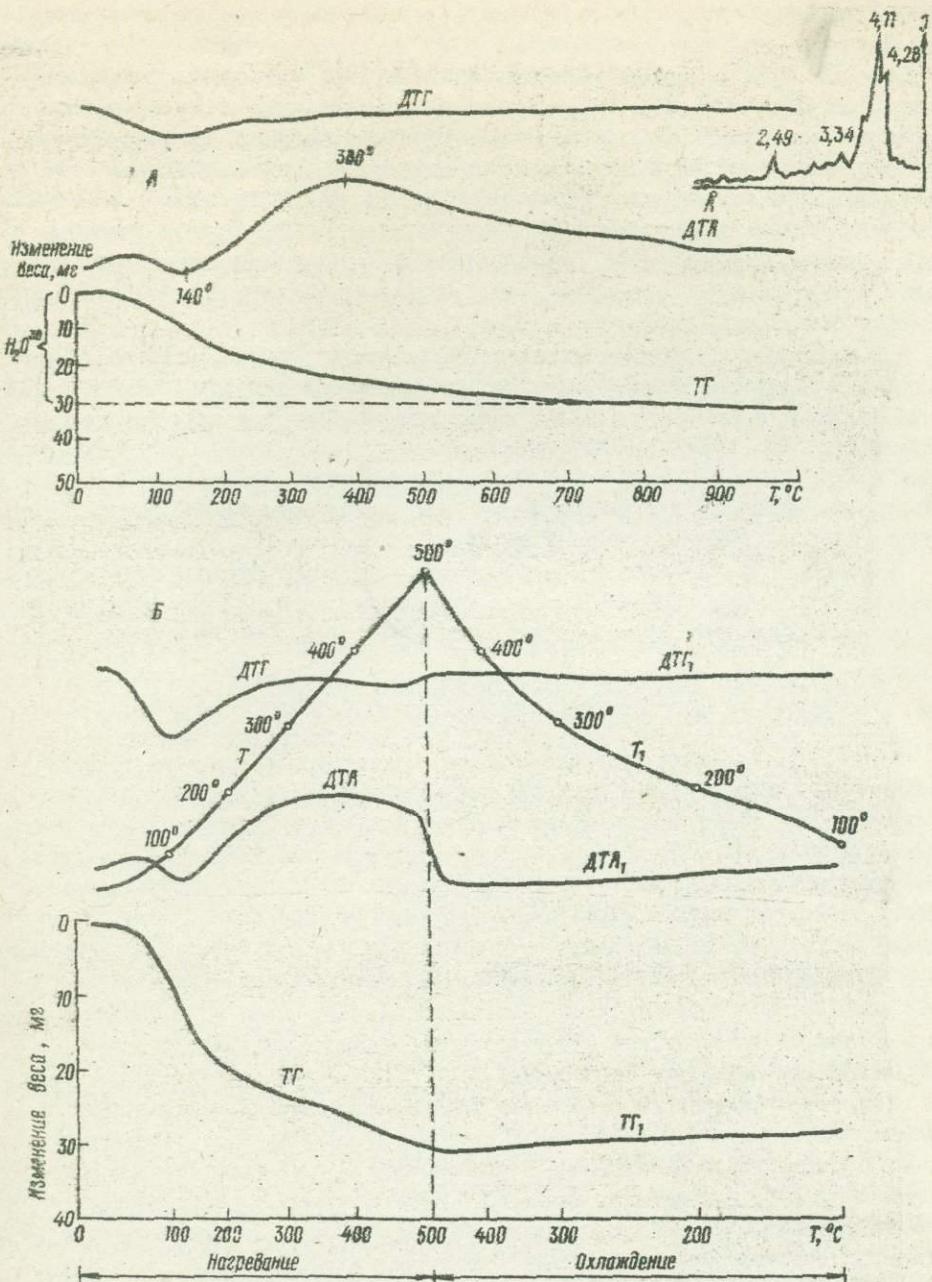


Рис. 19. Дериватограммы опал-кристобалита. Изотропный глобулярный кремнезем, трепел, верхний сеноман-(?) турон, с. Голошницы, р. Днестр. А - нагревание до 1000°C, Б - нагревание до 500°C с соответствующим охлаждением до 25°C. Скорость нагрева 10 град./мин в присутствии воздуха.

Второй тип кривых ДТА характеризуется наличием хорошо выраженного эндотермического эффекта в области 120–140°C (рис.19). Отмечается он в образцах изотропного кремнезема типа опал-кристобалит, в строении которого по данным рентгенидрафтометрии участвуют низкотемпературный кристобалит и тридинит. Природа этого эффекта окончательно не выяснена. Можно предполагать, что его появление связано с превращением метастабильной фазы α -тридинита в β -тридинит, которое согласно диаграмме РТ-составления двуокиси кремния наблюдается при температуре 117°C (Решу, 1960). Следует отметить, что П.Буурман и Л.Пляс (1971) также отметили наличие эндотермического эффекта между 120 и 200°C в кремнеземе тридинитсодержащего фланта из верхнемеловых отложений Нидерландов.

В исследуемых нами образцах эффект, возможно принадлежащий тридиниту, осложняется эндотермическим эффектом, связанным с выделением адсорбционной воды. По данным Ф.В.Чухрова (1955), адсорбционная вода в опалах может удерживаться до 500°C. Это явление отмечается и в нашем случае. Сопоставление кривых ДТА, ДТГ и ТГ между собой позволяет заключить, что в изученных образцах опал-кристобалита адсорбционная вода выделяется до 400–500°C. Содержание ее в опал-кристобалите составляет 4,05–6,00%.

На кривых ДТА первого и второго типов нередко отмечается эндотермический эффект в области 350–400°C. Последний связан со сгоранием примеси органического вещества, которое в образцах может достигать 1% и более.

Использование некоторых физических методов исследования для выяснения генетической природы осадочного кремнезема

Выработка критериев для определения биогенной и абиогенной природы кремнезема, участвующего в строении криптогенных разновидностей силицидов, а также других типов осадочных пород имеет важное как научное, так и практическое значение. В ходе исследований мы старались уловить те особенности, которыми могут отличаться в той или иной степени минералы – породообразователи силицидов разного генезиса. Проведенный в этом плане анализ полученных результатов исследований, а также доступных нам литературных данных по рентгенидрафтометрии, инфракрасной спектроскопии кремнезема и изотопному составу кислорода отдельных модификаций SiO_2 дал возможность наметить некоторые генетические особенности кремнезема, участвующего в строении кремнистых осадочных образований.

При сопоставлении дифрактограмм кристобалита и опал-кристобалита биогенного и абиогенного происхождения отмечается определенное различие в профиле их основного рефлекса (пика). Кристобалит и опал-кристобалит, образовавшиеся за счет кремнезема биогенного происхождения, в определенной степени отличаются от аналогичных форм SiO_2 абиогенного происхождения по показателю структурного совершенства (Henderson et al., 1971), т.е. по величине отношения $a:b$ (где a – общая высота главного пика опал-кристобалита или кристобалита, b – ширина этого же пика на высоте 50% его интенсивности).

В исследуемых нами кристобалите и опал-кристобалите из меловых силицидов явно биогенного и криптобиогенного происхождения величина отношения $a:b$ составляет 4,0–10,0 (см.рис.16). При сопоставлении видно, что близкие величины показателя структурного совершенства были получены Дж.Г.Гендерсоном и др. (1971) при изучении биогенного кристобалита и опал-кристобалита. Так, величина $a:b$ (или $\frac{h}{l}$: $\frac{l}{l}$ – по Гендерсону и др.) для опал-кристобалита (4,12 Å), выделенного из монтерейского диатомита, составляет 6,0, а для

опал-кристобалита планктогенного происхождения, входящего в состав бентонитов, - 9,0. Малые величины $\alpha:\beta$ (в пределах 3,0-7,0^{*}) отмечены у опал-кристобалита, слагающего порцелланиты и опокоподобные силициты мезо-кайнозоя Атлантического и Тихого океанов (Calvert, 1971; Greenwood, 1973).

Для опал-кристобалита и низкотемпературного кристобалита, образовавшегося из кремнезема abiогенного происхождения, величина отношения $\alpha:\beta$ больше. Дж.Г.Гендерсон и др. (1971) показали, что величина $\alpha:\beta$ в опал-кристобалите (рис.16, поз.13) и в низкотемпературном кристобалите (рис.16, поз.11,12) достигает значений - 48,0 - 59,0. Такие же величины (Jones, Sanders, Segnit, 1964; Mizutani, 1970; и др.) отмечены и у α -кристобалита, искусственно полученного при высоких термобарических условиях.

Таким образом, опал-кристобалит и низкотемпературный кристобалит различного генезиса, участвующие в составе осадочных образований, в некоторой степени отличаются между собой строением основного кристобалитового пика (конфигурацией, величиной площади). Для осадочного кремнезема abiогенного происхождения площадь основного кристобалитового пика значительно больше площади пика кремнезема гидротермального происхождения. Профиль кристобалитового рефлекса биогенного кремнезема характеризуется своеобразной, свойственной ему конфигурацией. Это связано с тем, что с возрастанием структурного совершенства биогенных форм SiO_2 ряда опал → опал-кристобалит → низкотемпературный кристобалит очень медленно увеличивается величина отношения $\alpha:\beta$. На дифрактограммах кристобалита и опал-кристобалита abiогенного происхождения (гидротермальные образования и др.) их основной рефлекс отличается значительно большим процентом интенсивности (J) (величина α).

Биогенный кремнезем после растворения и вторичной садки подвергается процессам монотропного перехода в его более стабильные формы. Кинетика этого процесса для образования отдельных модификаций SiO_2 неодинакова.

В ходе минералогической инверсии аморфного кремнезема (опала) при переходе в низкотемпературный кристобалит формируется структурно несовершенная фаза со своеобразной смешанно-слоистой кристобалит-тридимитовой структурой (опал-кристобалит). Наличие последней характерно главным образом для кремнистых образований биогенного происхождения, что обычно и отражается на строении основного пика кристобалита. Такая особенность биогенного кремнезема, выявленная нами при исследовании силицитов меловых отложений Волынь-Подольской плиты по данным рентгенодифрактометрии, также прослеживается в силицитах, вскрытых бурением в океане. Так, Р.Гринвуд (1973) на богатом материале рентгенодифрактометрического изучения океанических кремнистых образований, в основном биогенного происхождения (96 проб, фонды первых шести рейсов НИС "Гломар Челленджер"), показал, что такая метастабильная фаза, как опал-кристобалит, возникает именно на ранней стадии диагенеза. Эта фаза не отмечается при трансформации SiO_2 в гидротермальных условиях. В последнем случае из опала формируется "кристобалит, в котором не отмечены "тридимитовые" слои" (Greenwood, 1973, стр.700).

Изучение особенностей кремнезема биогенного происхождения по данным ИК-спектроскопии также увенчалось определенными успехами. Так, И.И.Плюснина и М.А.Левитан (1973) указывают, что для биогенного опала наряду с основными его полосами пропускания (470, 800 и 1100, а также

* Расчеты проведены автором.

1640 и 3400 см⁻¹) отмечены также слабые - 3760, 3630 и 2930 см⁻¹. Последние характерны для R-OH кремнийорганических соединений. Эти результаты, полученные совсем недавно физиками совместно с литологами, приобретают важное значение для выяснения отдельных вопросов генезиса осадочного кремнезема и являются важными аргументами обоснования концепции о кремнийорганическом составе самих скелетных форм организмов с кремниевой функцией (диатомовые, радиолярии, губки и др.).

Для установления в составе осадочных образований кремнезема биогенного и abiогенного происхождения значительный интерес представляет изучение изотопного состава кислорода полиморфных модификаций аутигенного SiO_2 . Уместно отметить, что И.В.Хворова, разрабатывая проблему кремненакопления в морских бассейнах прошлого, еще раньше высказала мнение о перспективности ведения изотопных исследований с целью определения биогенной и abiогенной природы кремнезема, участвующего в строении криптогенных силикатов. "Вопрос о присутствии abiогенного кремнезема в составе фтанитовых и яшмовых толщ нельзя считать окончательно решенным..., с развитием изотопного анализа и физических методов исследования минералов удастся утвердить ту или иную точку зрения" (Хворова, 1968, стр.128).

В настоящее время в геологической литературе известно незначительное количество публикаций об изучении изотопного состава кислорода модификаций SiO_2 осадочного происхождения. Основные работы по этому вопросу принадлежат перу Э.Т.Легенса и С.Эштейна (1962), С.М.Савина и С.Эштейна (1970), Г.Л.Гарлик (1969), Дж.Г.Гендерсона и др. (1971), М.А.Левитана и др. (1975).

Проведенный анализ результатов, полученных этими исследователями, показывает, что существует определенная изотопическая характеристика биогенного и abiогенного кремнезема. Так, биогенный кремнезем, как правило, обнаруживает более высокие значения $\delta^{18}\text{O}$, чем кремнезем abiогенного происхождения. Из работы Дж.Г.Гендерсона и др. (1971) следует, что наиболее высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ (38 - 40%) отмечены для диатомового кремнезема (опал). У биогенного опал-кристобалита (4,09-4,12%), выделенного из миоценовых диатомитов Монтерей (Калифорния), $\delta^{18}\text{O}=34\%$, а опал-кристобалита (планктогенное происхождение SiO_2) из бентонитов месторождения Гелмс (Техас) $\delta^{18}\text{O}=25,5 - 34\%$. Согласно Э.Т.Легенсу и С.Эштейну (1962), изучавшим изотопный состав кислорода кварц-халцедоновых силикатов из меловых и юрских отложений северо-западного окончания молодой Западно-Европейской платформы, $\delta^{18}\text{O}$ кварцевой составляющей верхнеюрских кремней - 28,6 - 32,8%, а для верхнемеловых кремней - 30,1 - 33,8%.

Важные сведения по выяснению генезиса силикатов по данным изотопного состава кислорода были опубликованы советскими исследователями М.А.Левитаном, Е.И.Лонцовой, А.П.Лисицыным и Ю.А.Богдановым (1975). По данным проведенного ими изучения изотопного состава кислорода халцедон-кристобалитовых, кристобалитовых и халцедоновых кремней, залегающих в осадочной толще верхнеюрского, мелового и неогенового возраста Тихого океана (керновый материал НИС "Гломар Челленджер" и драгировки дна на НИС "Витязь"), значения $\delta^{18}\text{O}$ для этого типа силикатов высокие - 31,0 - 37,5%. На основании изотопных исследований и анализа пространственно-временного распространения силикатов в осадочном чехле океана впервые был установлен этими исследователями эффект изменения во времени изотопного состава кислорода океанских силикатов, что выражается уменьшением $\delta^{18}\text{O}$ с возрастом кремнистых образований. Такая же особенность в изменении изотопного состава кислорода в разновозрастных силикатах эпиконтинентальных бассейнов отмече-

на Э.Т.Дегенсом и С.Эпштейном (1962). Исследования М.А.Левитана и др.(1975) показывают, что в качестве ведущего фактора в процессе диагенетического формирования кремней следует рассматривать геологическое время, а основного источника для образования диагенетических кремней - биогенный материал. Наряду с последним в более древних отложениях скеана мог играть определенную роль также материал абигенного происхождения.

Изотопный состав кислорода твердых фаз SiO_2 биогенного происхождения характеризуется высокими значениями δ^{18} , для абигенного же кремнезема - относительно низкими. Последние, как правило, не попадают в пределы величин, характерных для биогенного SiO_2 . По данным Л.Г.Гандерсона и др. (1971), для опал-кристобалита (4,05 \AA), отпрепарированного из обсидиана (Калифорния) и осадка гидротермального источника (Тайвань), $\delta^{18}=8,8-11,2\%$. Изотопный состав кислорода кварца бентонитов месторождений Гелмс (Техас) и Аптон (Виргиния) характеризуется значениями δ^{18} , соответственно, 15 и 20,8%. Для кварца гидротермального происхождения, согласно М.Л.Джексону и др. (Гандерсон и др., 1971), $\delta^{18}=5,5\%$.

Из краткого обзора данных по изотопии кислорода твердой фазы кремнезема следует, что модификации осадочного кремнезема, в частности биогенного происхождения, обнаруживают высокие значения δ^{18} . Кремнезем абигенного происхождения, участвующий в строении осадочных образований, характеризуется относительно низкими значениями δ^{18} . Последние, как следует из диаграмм изотопного состава кислорода минеральных образований, слагающих породы разного генезиса (Донцова, Миловский, 1965; Мельник, Луговая, 1972; Мельник, 1973а; Луговая, 1973; Жук, 1973; и др.), близки к значениям δ^{18} , характерным для кислорода метаморфических ($\delta^{18}=5-17\%$) и изверженных ($\delta^{18}=4-12\%$) пород, а также метеоритов ($\delta^{18}=6-12\%$).

Приведенный материал показывает, что изотопный состав кислорода природных полиморфных модификаций SiO_2 в комплексе с данными рентгendifрактометрии и ИК-спектроскопии несут ценную дополнительную информацию о происхождении кремнистых пород, и в частности о генетической природе кремнезема, участвующего в строении осадочных формаций. Наряду с этим изотопические исследования приобретают важное значение для выяснения генезиса таких криптогенных силикатов, как трепелы, опоки, яшмы, фтаниты, и других типов осадочных образований, в которых осадочный кремнезем играет роль по-ронообразующего компонента.

Трансформация аутигенных минералов кремнезема в осадочных формациях

Применение при минералогических исследованиях новейших физических методов (рентгendifрактометрия, инфракрасная спектроскопия, дереватография, дилатометрия, электронная микрофрактография и микроскопия) стало новым шагом в познании структуры и других физических особенностей отдельных фаз осадочного необломочного кремнезема. Важное место в этих исследованиях занимает проблема кристобалита осадочного происхождения. В ее рамках начали проводиться работы по изучению структуры изотропных форм осадочного кремнезема, трансформации его отдельных форм на определенных стадиях постседиментационного изменения осадков и пород, установления закономерностей развития их в пространстве и во времени в разных геологических условиях (платформенные, геосинклинальные).

Результаты исследований как теоретического, так и экспериментально-го характера по изучению проблемы низкотемпературного кристобалита изло-

жены в публикациях, касающихся главным образом минералогии опалов гидротермального и гипергенного происхождения (Dwyer, Mellor, 1934; Белянкин, Петров, 1936; Половинкина, Ковелев, 1949; Гинзбург, Рукавишникова, 1951; Чухров, 1955; Caravelli, 1964; Jones, Segnit, Nickson, 1963; Jones, Sanders, Segnit, 1964; Jones et al., 1966; Jones, Segnit, 1971; 1972; Ban, Amaral, 1969; Mizutani, 1967, 1970; Мицок, 1974; и др.).

Одними из первых исследователей, которые отметили наличие кристобалита в осадочных породах, были У.Гофман, Л.Вильям и К.Эндель (Эйттель, 1962). В 1934 г. на основании данных рентгенометрических исследований они пришли к выводу о наличии α -кристобалита в опаловом цементе вестервальских песчаников, а также в некоторых глинах, бентонитах и диатомитах молодых формаций. Однако первым находкам α -кристобалита в осадочных образованиях не было уделено должного внимания, а некоторые исследователи отнеслись к ним с определенной осторожностью в связи с утверждавшимся среди петрографов мнением, согласно которому кристобалит следует рассматривать как высокотемпературное образование.

За последние два-три десятилетия низкотемпературный кристобалит был описан из многих разностей глинистых, карбонатных и кремнистых пород мезо-кайнозойских осадочных формаций (Бушинский, Франк-Каменецкий, 1954; Власов и др., 1959; Забелин, 1960, 1962; Сеньковский, 1961б; 1971а; Gigout, Esteoule, Esteule-Choua, Rasplus, 1969; Ткачук, Сеньковский, Иванников, 1964; Бардоми и др., 1965; Перес, 1969; Листанов и др., 1970; Плюснина, 1971; Листанов, 1974; Константин, 1971; Чихоцкая, 1971; Гречин, 1971, 1972; Муравьев, 1973; Calvert, 1971; Buirgmann, v.d. Plas, 1971; Laurent, Scheere, 1971; Greenwood, 1973; Leclaire, 1974; Matter, 1974).

Г.И.Бушинский и В.А.Франк-Каменецкий (1954) на основании детальных рентгенометрических исследований доказали широкое участие низкотемпературного кристобалита в диатомитах и трепелах мезо-кайнозойского возраста центральных районов Восточно-Европейской платформы и Кавказской области. Эти исследователи одни из первых сделали вывод о том, что осадочный кристобалит, возникшая на определенной стадии аутигенного минералогенеза, является переходной фазой между опалом и кварцем.

Дальнейшее изучение природы изотропного осадочного кремнезема было направлено в основном на выяснение его структурных особенностей и установления участия той или иной фазы кремнезема в строении отдельных разновидностей силицитов и скелетных форм кремнеорганизмов (диатомей, губки и др.).

А.Суайнфорд и П.Франкс (1959), изучавшие минералогию и литологию кремнистых пород плиоценовой формации Огаллала (штат Канзас, США), установили определенное различие в строении аутигенного изотропного кремнезема, что позволило им подразделить последний на два типа - "опал диатомового типа" ("diatom type opal") и "низкотемпературный опал кристобалит-тридимитового типа" ("low-cristobalite-tridomite type opal").

В названных формах кремнезема по данным рентгendifрактометрических исследований обнаружена разная степень структурного несовершенства. Изотропный кремнезем первого из названных типов осадочного опала характеризуется весьма низкой ("эмбриональной") степенью структурного совершенства, что выражается на дифрактограммах наличием диффузионных рефлексов в области 9,8 Å, а также в диапазоне между 4,9 и 3,4 Å. Кристобалит-тридимитовый тип опала характеризуется наличием рефлексов кристобалита 4,11 и 2,51 Å и тридимита 4,31 и 2,47 Å, а также наличием заметного гало между 4,8 и 3,7 Å (18,4 - 24,0° 2θ).

Установленная А.Суайнфорд и П.Франксом (1959) кристобалит-тридимитовая форма изотропного кремнезема соответствует модели кристобалита с неупорядоченной структурой в одном направлении, описанной О.В.Флерке (1955). В горизонтальном направлении (т.е. в плане) наблюдается закономерное сочетание между тетраэдрами SiO_4 , а по вертикали - значительная неупорядоченность. Так, слои тетраэдров SiO_4 чередуются то с периодом повторяемости три (упаковка кубическая, отвечающая кристобалиту), то с периодом повторяемости два (упаковка гексагональная, отвечающая тридимиту). Этой структурной форме кремнезема О.Брейч (1957) дал название "Tief-Cristobalit-Opal".

При рассмотрении строения модификации опал-кристобалит, в строении которой участвуют фазы α -кристобалита и α -тридимита, возникает вопрос, не является ли она своеобразной смесью в тех или иных количественных пропорциях двух названных минеральных форм кремнезема.

Проведенные автором настоящей работы исследования смесей, сложенных из таких форм кремнезема, как рентгеноаморфный опал (препарат синтетически получен в НИИСМС, г.Александров), осадочный низкотемпературный кристобалит (глобулярный кремнезем из кремнеземных известняков сеноманских отложений Подолья) (Сеньковский, 1961б) и α -тридимит (образец из геологического музея Львовского политехнического института), показали, что рентгенодифрактограммы смеси перечисленных форм SiO_2 в значительной степени отличаются от рентгенодифрактограмм природных форм кремнезема, в которых участвуют названные фазы SiO_2 . Полученные результаты дали основание присоединиться к мнению Д.Бардоши и др. (1965, стр.527) о том, что "в опал-кристобалите кристобалит и тридимит являются не самостоятельными минеральными фазами, а структурными элементами одного минерала". Наряду с этим было установлено, что в отдельных формах опал-кристобалита может быть обнаружена неодинаковая степень структурного совершенства, обусловленная разной пропорцией кристобалитовых и тридимитовых слоев. Это дало основание условно выделить в составе опал-кристобалита две его формы - опал-кристобалит-I и опал-кристобалит-II (Сеньковский, 1975б).

Если наличие низкотемпературного кристобалита в осадочных породах не вызывает сомнений среди литологов и минералогов, то этого нельзя сказать о такой метастабильной фазе SiO_2 , как низкотемпературный тридимит. Выявление в осадочных породах кремнеземного вещества с характеристикой низкотемпературного тридимита в некоторых случаях еще принимается как парадоксальное явление. Однако в литературе последних лет все чаще находим описания находок низкотемпературного тридимита, участвующего в строении отдельных литологических разновидностей кремнистых пород.

В 1962 г. Минг-Шанг-Сунг описал низкотемпературный тридимит из конкреционных силицитов, залегающих в подошве плиоценовых известняков формации Огаллала (штат Нью-Мехико, США). Тридимит в виде белой слегка просвечивающей массы образует выделения в ядрах конкреций. Показатель его преломления $1,443 \pm 0,002$, содержание воды - 7,73%. На дебаеграмме отмечены основные линии $4,10\text{\AA}$ ($J=10$), $4,29\text{\AA}$ ($J=6$), $2,50\text{\AA}$ ($J=7$). На ИК-спектре пропускания, кроме основных полос, четко прослеживается полоса малой интенсивности около 580 cm^{-1} , характерная для α -тридимита. Полосы, принадлежащие α -кристобалиту, не обнаружены.

Д.Бардоми и др. (1965) считают, что кремнеземное вещество, изученное Минг-Шант-Сунг, следует рассматривать как опал-кристобалит. Этот вывод они сделали на основании рассмотрения только рентгенометрической характеристики. Но приведенная в работе Минг-Шант-Сунг кривая ИК-спектра пропускания в диапазоне 500–4000 см⁻¹ свидетельствует о значительном количестве в изученном препарате фазы α -тридимита (наличие добавочной полосы 560 см⁻¹). По нашему мнению, в данном случае скорее всего можно говорить о наличии формы опал-тридимит, т.е. структурно весьма несовершенной формы SiO₂ с преобладанием тридимитовых слоев. Такая форма, как показали Э.Лаурент и И.Шеере (1970), может формироваться в отдельных случаях как переходная между рентгеноаморфным опалом и опал-кристобалитом.

В меловых отложениях Восточно-Европейской платформы также известны находки низкотемпературного тридимита. Последний в роли породообразующего материала был установлен в составе алевритов альб-сеноманской спонголитогезовой толщи Каневских дислокаций (Ткачук, Сеньковский, Иванников, 1964). На рентгенограмме тридимитсодержащего оптически изотропного кремнезема, выделенного из этих алевритов, четко фиксируются высокой интенсивности линии α -тридимита (4,30; 4,10; 3,71; 2,46 и 1,69 Å). Линии, принадлежащие низкотемпературному кристобалиту, не установлены. На дифрактограмме кремнеземного вещества обнаружено небольшое гало в диапазоне около 19–24°20'. Анализ фактического материала и сопоставление его с данными рентгенометрического исследования оптически изотропных форм кремнезема других регионов Восточно-Европейской платформы (Приднестровье, Поволжье, Подмосковье и др.) дали основание высказать мнение о возможности возникновения в процессе минералогенеза аутигенного кремнезема наряду с низкотемпературным кристобалитом и такой метастабильной формы SiO₂, как низкотемпературный тридимит.

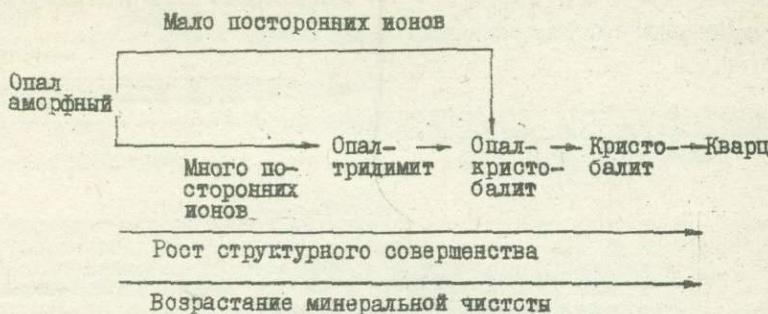
А.Веер и И.Катт (1965) описали образования низкотемпературного тридимита, выступающего в виде "микросфер", в верхнемеловых известняках Англии. Несколько позже подобного строения глобулярные выделения тридимита наряду с псевдоморфозами тридимита по кальциту отметили П.Буурман и Ван-дер-Пляс (1971) в кремнистых породах верхнемеловых отложений Бельгии и Дании. Эти исследователи, пожалуй, впервые получили электронномикроскопическое изображение глобул аутигенного кремнезема с очень характерной щетковидной поверхностью. Эти сфероидальные образования П.Буурман и Ван-дер-Пляс рассматривают как выделения тридимита, сформировавшиеся при раскристаллизации аморфного кремнезема. Любопытно здесь отметить, что почти такая же структура поверхности обнаружена в глобулярном изотропном кремнеземе кристобалит-тридимитового состава, слагающего отдельные кремнистые образования мел-кайнозоя, которые были вскрыты скважинами на дне океана (Leclaire, 1974; Matter, 1974).

При изучении силицитов северной части Атлантического океана установлено значительное участие низкотемпературного тридимита в строении отдельных разновидностей осадочных пород. На основании данных комплекса минералогических исследований С.Кальверт отметил, что "... в длинноволновой области ИК-спектра порцелланитов Северной Атлантики более подобны тридимиту, чем α -кристобалиту" (Calvert, 1971, стр.282).

В исследованиях тридимита осадочного происхождения заметное место занимают работы бельгийских минералогов И.Шеере и Э.Лаурента (Laurent, Scheere, 1971). Своими исследованиями они подтвердили участие тридимитовой фазы в строении отдельных литологических разновидностей кремнистых

пород и попытались раскрыть причину ее возникновения на определенных этапах аутогенного минералогенеза. И.Шеере и Э.Лаурент уточнили положение тридимитсодержащего изотропного кремнезема в ряде монотропного превращения модификаций SiO_2 .

Согласно концепции Э.Лаурента и И.Шеере (1971), причиной формирования таких фаз, как опал-тридимит и опал-кристобалит, является степень минеральной чистоты исходного кремнеземного вещества. Прямое преобразование опала в опал-кристобалит и затем в кристобалит и кварц происходит при наличии в кремнеземе малого количества посторонних ионов. При больших количествах последних формируется опал с преобладанием тридимитовой фазы (опал-тридимит), который переходит в опал с преобладанием кристобалитовой фазы (опал-кристобалит). Согласно Э.Лауренту и И.Шеере (1971), процесс эволюции кремнезема можно представить так:



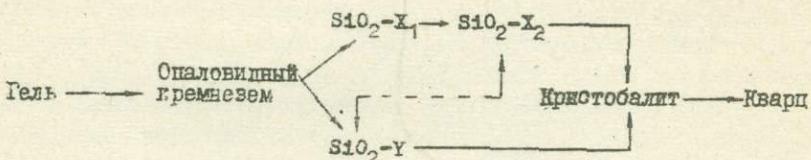
Эта схема до известной степени отображает результаты некоторых теоретических и экспериментальных разработок, касающихся исследования таких вопросов, как влияние посторонних примесей (ионные минерализаторы; щелочи K, Li, Na) на формирование и стабильность полиморфных модификаций SiO_2 (Büerger, 1935, 1954; Carr, Fyfe, 1958; Siffert, Wey, 1967; Власов и др., 1970 и др.), развитие структурного совершенства метастабильных фаз кремнезема (Flörke, 1955, 1962; Braitsch, 1957; Бардоши и др., 1965; Jones, Segnit, 1971 и др.), влияние литологического фактора на формирование, существование и монотропное превращение модификаций SiO_2 в процессе аутогенного минералогенеза (Булинский, Франк-Каменецкий, 1954; Сеньковский, 1971).

В проблеме осадочного кристобалита заметное место занимает изучение кинетики трансформации метастабильных модификаций природного кремнезема. Этот вопрос довольно детально рассмотрен для кремнезема гидротермального и вулканогенно-осадочного происхождения (Mizutani, 1966, 1967, 1970; Гречин, 1972; Мицук, 1974; и др.). Значительно слабее он разработан для осадочного кремнезема биогенного и хемогенно-биогенного происхождения. Отдельные его аспекты освещены в работах Д.Бардоши и др. (1965), Н.В.Логвиненко (1968), Р.У.Фербриджа (1967), Р.Гринзуда (1973).

С.Мицутани (1967, 1970) на богатом фактическом материале показал, что в литогенезе на преобразование структуры осадочного кремнезема влияют в основном такие факторы, как температура и геологическое время. Исходя из модели преобразования метастабильных форм кремнезема в гидротермальных условиях, основываясь на данных термодинамических расчетов, С.Мицутани (1967) составил диаграмму скорости трансформации осадочного кремнезема в природе в зависимости от температуры и геологического времени. Согласно этой диаграмме, трансформация SiO_2 в природе происходит по схеме: аморфный кремнезем (опал) — кристобалит — кварц. В условиях литогенеза

при температуре 20°C фаза кристобалита начинает развиваться за несколько миллионов лет после отложения аморфного кремнезема и существует на протяжении около $6 \cdot 10^7$ лет. В конце этого периода значительно повышается содержание кристобалита, появляется кварц. Что касается такой метастабильной формы, как опал-кристобалит, которая довольно широко развита в молодых осадочных породах, то по расчетам С.Мицутани она не улавливается. Если такая форма SiO_2 гидротермального происхождения существует в природе, то она является "весьма мало стабильной... и может существовать только незначительный промежуток времени в специфических условиях" (Mizutani, 1970, стр. 427).

Исследованиями Б.М.Мицюка (1974 и др.), изучившего превращение кремнезема в широком интервале температур и давления (гидротермальные условия), было установлено несколько промежуточных нестабильных форм кремнезема ($\text{SiO}_2 - X_1$, $\text{SiO}_2 - X_2$, $\text{SiO}_2 - Y$). В ряду монотропного превращения фаз кремнезема они располагаются между опалом и кристобалитом таким образом:



В то время как эти представления находят свое подтверждение для кремнезема гидротермального происхождения, схема временной эволюции и кинетики трансформации отдельных форм осадочного кремнезема с широким участием в его составе биогенного SiO_2 характеризуется определенными особенностями.

С.Мицутани (1967) математически рассчитал коэффициент частоты и энергию активации для трансформации аморфного SiO_2 в кристобалит и, в свою очередь, кристобалита в кварц и по этим данным построил кривые скорости преобразования модификаций кремнезема в природе, экстраполируя их на девять порядков (т.е. до 10^9 лет). Ввиду того, что всякая экстраполяция дает определенные отклонения, мы сочли целесообразным ее проверить, использовав при этом фактические данные об аутогенных минералах кремнезема осадочных формаций разного геологического возраста.

На основании данных анализа составлена схема минералогической трансформации осадочного кремнезема и развития его форм в породах фанерозоя (рис.20). С целью корреляции экспериментальных с фактическими данными на схему, построенную в нормальном масштабе, мы перенесли с диаграммы С.Мицутани (1967) основные (пределные) кривые превращения форм кремнезема в природных условиях. Из нашей диаграммы следует, что низкотемпературному кристобалиту осадочного происхождения предшествует такая метастабильная модификация SiO_2 , как опал-кристобалит, которая является производной опала. Как опал, так и опал-кристобалит характеризуется определенным периодом существования в осадочных формациях. Так, для опала он составляет $3 \cdot 10^7 - 4 \cdot 10^4$ лет, для фаз опал-кристобалит — низкотемпературный кристобалит — около $12 \cdot 10^7$ лет. При этом период нахождения опал-кристобалита в осадочных породах, как это следует из проведенного анализа, составляет $6 \cdot 10^7 - 8 \cdot 10^7$ лет.

Согласно расчетным данным С.Мицутани (1967), почти такой же продолжительностью преобразования характеризуется низкотемпературный кристобалит.

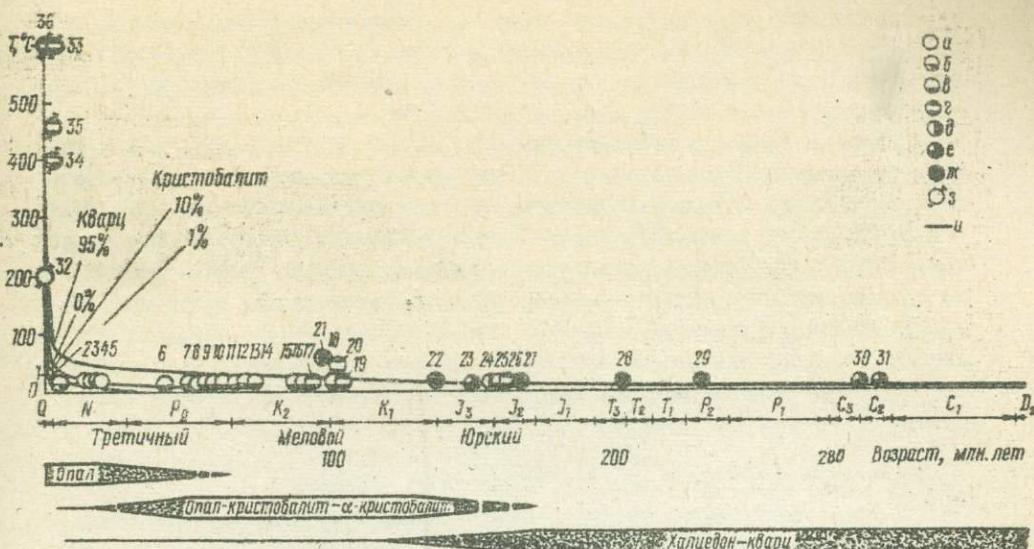


Рис. 20. Кинетика трансформации аутогенных минералов кремнезема в разрезе верхнего фанерозоя (платформенные условия) и сравнение их с формами гидротермального кремнезема. (Составлено по материалам Д. Бардоши и др., 1965; Г. И. Бушинского и В. А. Франк-Каменецкого, 1954; В. В. Власова и др., 1959; И. Гендерсона и др., 1971; С. Е. Кальверта, 1972; С. Мицутани, 1967; А. Моравецкого, 1956; И. В. Хворовой, 1958; и автора с переинтерпретацией отдельных рентгенодифрактограмм.)

а - опал: 2 - диатомит, сармат, Рыбница; 3 - диатомит, тортон, Сурдок-пюеки (Венгрия); 5 - диатомит, миоцен (Япония); 8 - диатомит, палеоцен, Инза; 32 - современный вулканический сублимат SiO_2 (Япония); б - опал - кристобалит - 1: 1 - диатомит, плиоцен, Армения; 7 - диатомит, палеоген, Синегей; 10 - опока, палеоцен, Лопуховка; 12 - трепел, маастрихт, Кутейниково; 13 - гес, маастрихт, Потеличи; в - опал - кристобалит - II; 4 - диатомит, миоцен, Калифорния (США); 6 - порцеллант, эоцен, Северная Атлантика, скв. 12; 9 - порцеллант, эоцен, Северная Атлантика, скв. 6; 11 - трепел, палеоцен, Пальмовая; 14 - порцеллант, сантон-эоцен, Северная Атлантика, скв. 6; 15 - шерт, турон, Аннаполь (Польша); 16 - трепел, сеноман-турон, Приднестровье; 18 - опока, верхний альб, Приднестровье; 25 - радиолярит, средняя юра, горы Баконь; г - низкотемпературный кристобалит: 17 - кремнеземистый известняк, верхний сеноман, Днестр; 19 - опока, верхний альб, Нестеров; 20 - опока, верхний альб, Рава-Русская; 26 - радиолярит, средняя юра (горы Баконь); 33 - сублимат гидротермального кремнезема, Таипей (Тайвань); 34 - выделение SiO_2 в газовом включении в базальтах, Гайдеррабад (Индия); 35 - выделение SiO_2 в газовом включении в обсидиане, Иние, Калифорния (США); 36 - осадок современного вулканического сублимата (Япония); д - ж - кварц (халцедон): 21 - спонголит, альб, скв. Гильче (Буковина); 22 - кремень, титон-валанжин, Северная Атлантика, скв. 5 A; 23 - кремень, юра, Мазурь (Польша); 24 - спонголит, оксфорд, средняя юра, горы Баконь; 27 - спонголит, юра, р. Пилица (Польша); 28 - окремнелое дерево, триас; 29 - кремень, пермь; 30 и 31 - кремень, карбон, Подмосковский бассейн; з - гидротермальный кремнезем; и - кривые фазового превращения кремнезема в природе (по С. Мицутани, 1967).

лит. Однако многочисленными фактическими данными установлено широкое развитие осадочного кристобалита в отложениях мелового возраста и даже верхней юры, что значительно расширяет возрастной диапазон существования этой модификации SiO_2 в природе. Со временем низкотемпературный кристобалит переходит в низкотемпературную форму кварца. Согласно данным Б. Мадсена (1974), изучавшего миоценовые кремнистые породы свиты Монтерей (Калифорния), время

трансформации кристобалита в кварц в платформенных осадочных формациях (температура 20°C) составляет около 18·10⁷ лет. При более высоких температурных условиях (при 50°C), как отмечает Б.Мадсен, период преобразования кристобалита в кварц – 4–5 млн. лет.

Анализ развития в пространстве и во времени в осадочных толщах (платформенные условия) отдельных форм кремнезема показывает, что в разрезе осадочных пород можно выделять литолого-стратиграфические комплексы, находящиеся на опаловой, кристобалитовой и кварцевой стадиях существования осадочных образований. Опаловой стадией охвачены образования миоцен-четвертичного времени, кристобалитовой – отложения от верхней юры до палеогена. На кварцевой стадии развития находятся породы более древнего возраста. Применяя данную схему для конкретной территории, следует вводить соответствующие поправки, учитывающие условия геологического развития и строения региона.

Минералы кремнезема как индикаторы зоны катагенеза

С развитием учения о стадиях формирования осадочных пород в центре внимания исследователей оказалась сложная и многогранная проблема минеральных индикаторов преобразования осадочных образований. Этому важному разделу учения об осадочных породах посвятили свои работы И.М.Страхов, Г.И.Булинский, А.Г.Коссовская, В.Л.Шутов, Н.В.Логвиненко, Г.В.Карпова, А.В.Копелиович, И.И.Аммосов, Л.Г.Ткачук, Е.К.Лазаренко, Б.К.Прошляков, И.М.Симанович, Г.Н.Перозио и другие исследователи. На основании изучения трансформации глинистых минералов и органического вещества, а также исследования структурно-текстурных, физико-механических и петрографических особенностей осадочных пород, находящихся на разных стадиях их существования, стало возможным выделять и прослеживать в разрезе осадочных толщ как платформенных, так и геосинклинальных областей отдельные зоны постседиментационного изменения осадочных образований.

Для выделения и характеристики нижней части зоны раннего катагенеза и зоны позднего катагенеза выявлены определенные минералово-геохимические критерии. Но они еще слабо изучены для осадочных образований, находящихся на стадии неизменного глинистого вещества, и главным образом для пород, слагающих верхнюю часть зоны раннего катагенеза. Примером сказанного служит разрез отложений мезо-кайнозоя юго-запада Восточно-Европейской платформы и сопредельной части Предкарпатского прогиба (Внешняя зона). Здесь в меловых породах находится почти неизменное глинистое вещество. Разрез характеризуется слабо спементированными и рыхлыми породами (мел, мергели, пески, трепелы, опоки, диатомиты и т.д.).

Минеральные индикаторы вторичного изменения пород зоны раннего катагенеза (образования мел-палеоген-неогенового возраста) до сих пор достаточно не освещены в геологической литературе. Проведенными исследованиями установлено, что среди аутигенных минеральных образований, развитых относительно равномерно в разрезе по вертикали, которые могли бы играть роль минеральных индикаторов, должного внимания заслуживают минералы группы кремнезема. К ним относятся опал, опал-кристобалит, низкотемпературный кристобалит и кварц.

Формирование и существование в природе той или иной модификации SiO_2 обусловлено, в частности, определенными физико-химическими и термобарическими условиями среды. В геологической обстановке, кроме этого, определяющим фактором трансформации природного кремнезема является фак-

тор времени (Швецов, 1958; Логвиненко, 1968; Mizutani, 1967, 1970; Laurent, Scheere, 1971). Это явление дает возможность рассматривать минералы кремнезема как своеобразные минеральные индикаторы процессов изменения пород.

Минералогическое изучение породообразующего кремнезема силицитов платформенных образований, находящихся в разных тектонических условиях (юго-западное и южное окончания Украинского щита, Волынь-Подольская и Молдавская плиты, Львовско-Люблинская впадина, Предкарпатский прогиб), проведенный сравнительный анализ распространения отдельных модификаций SiO_2 в океанских осадочных толщах (Атлантический и Тихий океаны) дали возможность наметить особенности эволюции кремнезема в разрезе осадочного чехла.

Исследования показали, что в одновозрастных отложениях, развитых в разных тектонических условиях, кремнеземное вещество определенного минералого-генетического типа (например, глобулярный кремнезем опок, трепелов, спикул губок и др.) находится не на одинаковой стадии структурного развития. Наиболее наглядно это явление прослеживается для аутигенного SiO_2 кремнистых образований альбского и сеноманского возраста. В то время как в пределах юго-западного склона Украинского щита изотропный кремнезем — породообразователь трепелов и опок представлен опал-кристобалитом (Худыковцы, Лядова, Голошицы, Могилев-Подольский, скв. Александрины Д-2-Г), во Львовско-Люблинской впадине (Несторов, Яворов) и Предкарпатском прогибе (Заболотов, Красноильск, Гильче) он в породах этого же возраста раскристаллизован в халцедон. Лишь спорадически отмечается низкотемпературный кристобалит (скв. Подлубы-110) (Сеньковский, 1973).

Большое сходство в развитии аутигенных минералов кремнезема наблюдается в осадочном чехле талласократонов. Так, порцелланиты сантон-эоценового возраста Северной Атлантики (Calvert, 1971) сложены низкотемпературным кристобалитом. Последний также отмечен в составе отдельных разновидностей меловых осадочных образований Тихого океана. Опал-кристобалит доминирует, как правило, в более молодых эоцен-неогеновых отложениях. Прекрасные его сфероидальные образования установлены в породах, вскрытых глубоководными скважинами в Северной Атлантике (скв. 12 В и скв. 6), в Мадагаскарском бассейне (скв. 245) и на Западно-Индоокеанской плите в Индийском океане (скв. 219, 220, 223) (Calvert, 1971; Плюснина, 1971; Greenwood, 1973; Leclaire, 1974; Matter, 1974).

Весьма определенное положение в разрезе осадочного чехла занимает реянтеноаморфный опал (т.е. опал "диатомового" типа, по А.Суайнфорд и П.К.Франксу, 1959) и опал-кристобалит-I. Они характерны только для молодых образований, развитых как в континенте, так и в океане. Такие довольно часто прослеживаются в приповерхностной части коры выветривания более древних (маастрихт, олигоцен, сармат) силицитоносных толщ.

Таким образом, вырисовывается до некоторой степени определенная закономерность развития отдельных модификаций аутигенных минералов кремнезема в разрезе отложений верхней части зоны раннего катагенеза, что позволяет выделить в составе последней три подзоны: опаловую, кристобалитовую и кварц-халцедоновую.

О п а л о в а я подзона охватывает неглубокую приповерхностную часть разреза, где отмечаются образования, слабо затронутые постседиментационными изменениями. Из кремнистых образований к этой подзоне приуро-

чен, как правило, залежи диатомитов, а также вторичные кремнистые образования верхней части зоны гипергенеза осадочных пород. На юго-западном склоне Восточно-Европейской платформы эта подзона включает залежи сарматских диатомитов Приднестровья (Молдавия) и Прикарпатья (район Добромиля), мало-мощную приповерхностную часть разреза гипергенно измененных кремнисто-карбонатных пород верхнего мела и палеогена Росточья. Характерным минеральным индикатором этой подзоны является рентгеноаморфный опал. В отдельных случаях в незначительном количестве отмечен опал-кристобалит-I. Глубина развития подзоны на платформе может достигать первой сотни метров. В геосинклинальной области (Предкарпатский прогиб) и во внутриплатформенных впадинах (Львовско-Любинский прогиб) ее мощность значительно меньше (рис.21).

В аспекте проведенных исследований определенный интерес представляют карпатские добромильские олигоценовые диатомиты, сложенные рентгеноаморфным опалом. По теоретическим представлениям о влиянии давления и температуры на трансформацию осадочного кремнезема диатомиты, затронутые процессами альпийской складчатости, должны быть сложены кремнеземом более высокого структурного совершенства, чем рентгеноаморфный опал. Наличие последнего и полное отсутствие в них структурно более совершенных форм SiO_2 дают основание предполагать о нахождении этой части разреза во время карпатского складкообразования в весьма низких термобарических условиях. Такими, по всей вероятности, могли быть приповерхностные условия. Отсюда следует, что олигоценовые диатомиты содержащие опаловые породы *encaustic* на протяжении постседиментационной истории не опускались на более значительные глубины, в условиях которых рентгеноаморфный опал мог бы раскристаллизоватьсь в одну из более стабильных фаз SiO_2 . Это, в свою очередь, дает основание по-новому подойти к некоторым геологическим построениям.

Кристобалитовая подзона охватывает образования осадочного чехла в пределах глубин первой тысячи метров. Основными ее минеральными индикаторами являются опал-кристобалит и низкотемпературный кристобалит. В пределах юго-западного склона (Украинского щита отмечена только верхняя часть этой подзоны (опал-кристобалитовая подзона), где в ее разрезе доминирует опал-кристобалит-II. Нижней границей опал-кристобалитовой части кристобалитовой подзоны является подошва альбских и сеноманских отложений, которые с большим стратиграфическим несогласием залегают на породах верхнего протерозоя и нижнего палеозоя. В связи со стратиграфическим перерывом нельзя определить в этой части региона фактическую глубину кристобалитовой подзоны, в частности диапазон ее опал-кристобалитовой части. В северной части Молдавской плиты и в приплатформенных районах Предкарпатского прогиба (Черновицкое Припрутье) глубина опал-кристобалитовой подзоны составляет около 200 м. Характерная особенность опал-кристобалитовой части кристобалитовой подзоны – отсутствие в карбонатных породах сутурно-стилолитовых образований. Последние начинают проявляться в нижней части кристобалитовой подзоны и повсеместно развиты в кварц-халцедоновой подзоне.

Во внешней зоне Предкарпатского прогиба, развитой на платформенном основании, а также во Львовско-Любинской впадине прослеживается более полный разрез кристобалитовой подзоны. В Предкарпатском прогибе, начиная с глубин 200–300 м, в разрезе отложений развивается модификация низкотемпературного кристобалита. Кремнеземное вещество опок на дифрактограммах не обнаруживает тридимитового рефлекса 4,30–4,28 Å, осложняющего плечо главного кристобалитового рефлекса в опал-кристобалите. Халцедон развива-

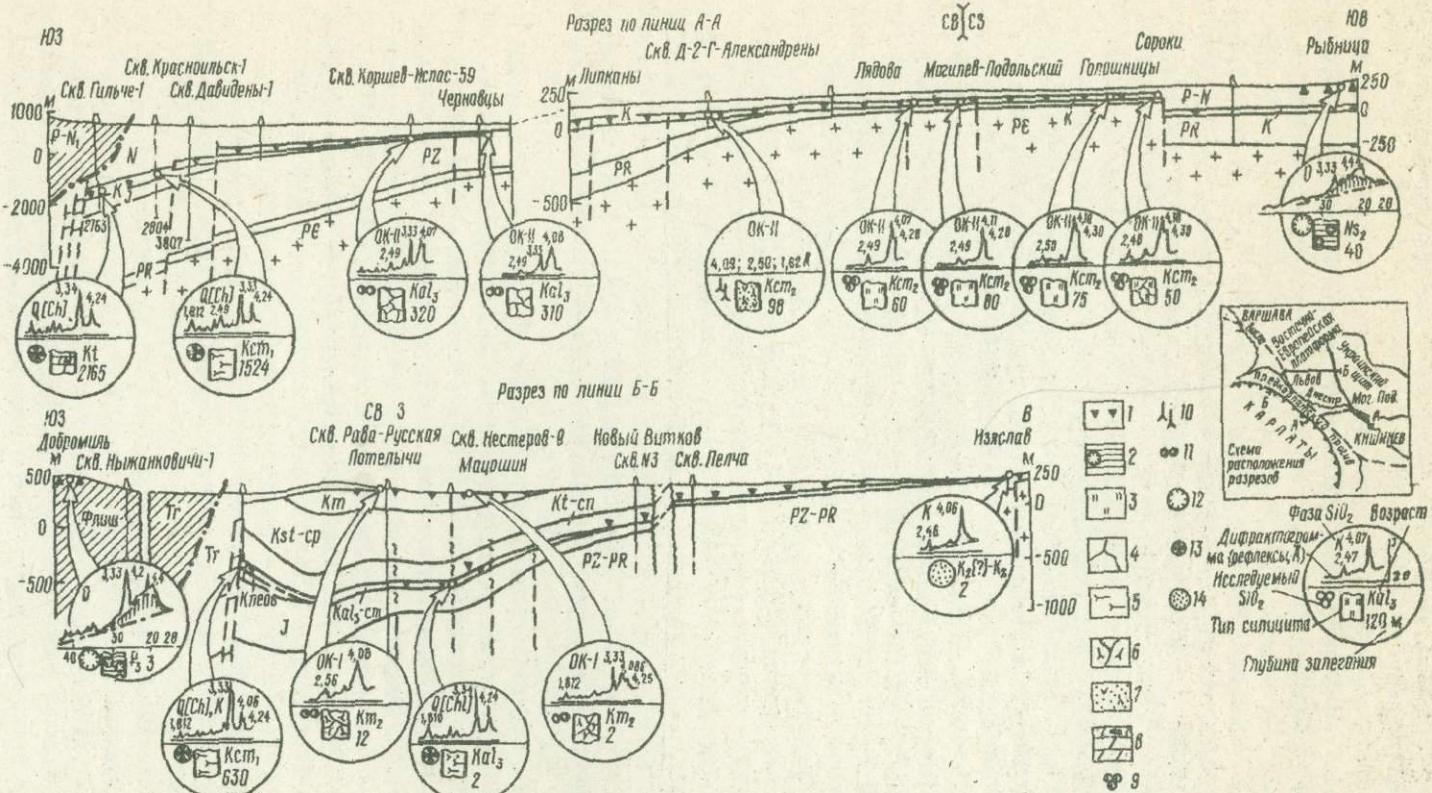


Рис. 21. Распространение аутогенных минералов кремнезема в разрезе отложений осадочного чехла юго-запада Восточно-Европейской платформы и Предкарпатского прогиба.

Минералы кремнезема: 0 - рентгеноаморфный опал, ОК-I - опал-кристобалит (тип I), ОК-II - опал-кристобалит (тип II), К - низкотемпературный кристобалит, Ch - халцедон, Q - низкотемпературный кварц.
 1 - Литолого-стратиграфические комплексы, вмещающие силицииты; 2 - диатомит; 3 - трепел; 4 - опока; 5 - спонголит; 6 - гезы;
 7 - кристобалит-глауконито-кварцевый алеврит; 8 - кремнезем в карбонатных породах; 9 - кремнезем глобуллярного строения (оптически изотропный); 10 - кремнезем кремневых губок; 11 - кремнезем неясно глобуллярного или гиалоподобного строения (оптически изотропный); 12 - неясно глобуллярный кремнезем с панцирями диатомей; 13 - халцедон; 14 - эмалевидный каколонг (оптически изотропный кремнезем).

ется по основной оптически изотропной массе опоковой породы, что отражается на дифрактограмме рефлексом $3,33 \text{ \AA}$, осложняющим основной кристобалитовый пик ($4,07 \text{ \AA}$). Из разреза дискретно исчезает опал-кристобалит (скв. Черновцы, Устье). Кристобалит развит на глубине максимум 600–800 м (силициты нижнего и верхнего мела разведочных площадей Коршев-Испас, Сторожинец, Черновцы, Подлубы и др.).

Залегающие ниже кремнистые образования отличаются широким развитием процессов халцедонизации, полным переходом оптически изотропного кремнезема в халцедон (окремнелые опоки, спонголиты, спикуловые халцедон-кальцитовые известняки). Эта часть разреза уже принадлежит к варц-халцедоновой подзоне. Четкой границы между кристобалитовой и кварц-халцедоновой подzonами мы не наблюдали. В кремнистых образованиях, залегающих на глубинах более 1000 м, породообразующее кремнеземное вещество раскристаллизовано в халцедон.

Рассмотрим зональность осадочных образований по данным развития модификаций кремнезема в пределах Львовско-Люблинского прогиба и прилегающих к нему территорий. Здесь в разрезе мел-палеогеновой толщи отмечено развитие опал-кристобалита и низкотемпературного кристобалита в ассоциации с халцедоном. Опал-кристобалит широко распространен в верхней части разреза. Он установлен дифрактометрическими исследованиями в составе вторичных опок и в карбонатных гезах дан-монта, выходящих на дневную поверхность в бассейне среднего течения Вислы (Бохотница, Пулавы, Ляхувка, Седлице). Опал-кристобалит как породообразующий минерал определен в известковых гезах и спонголитах маастрихтских отложений Росточья (Макошин, Потеличи). В гипергенно измененных кремнеземно-известковых маастрихтских породах (Потеличское месторождение спонголитов и гез) в парагенезе с опал-кристобалитом выступает клиноптилолит. Аутигенный опал-кристобалит прослеживается также в породах турон-коньяка в разрезе меловой толщи, обнажающейся в бассейне Вислы между Аннополем и Казимежем. В районе Нестерова (Львовская впадина) в разрезе скважин, вскрывших кремнистые породы альба (скв. Нестеров-9, гл. 802 м), опоки сильно халцедонизированы, и в них отмечаются только реликты изотропного кремнеземного вещества, сложенного кристобалитом.

Природа пространственного развития низкотемпературного абиогенного кристобалита неседиментационного происхождения в геологическом разрезе изученного региона несколько иная. Эта форма кремнезема развита как на больших, так и на весьма малых глубинах, достигая отметок дневной поверхности. Так, тонкие ажурные выделения жильного кристобалита белого цвета отмечены в халцедонизированных опоках альба на глубине около 800 м (скв. Нестеров-9, гл. 799 м) и приурочены к зоне Нестеровского разлома (Львовский прогиб). Этот генетический тип кристобалита является явно вторичным образованием по отношению к породообразующему кремнезему опок, он сформировался в результате циркуляции глубинных высокоминерализованных вод по трещинам пород в зоне Нестеровского разлома (Ткачук, Сеньковский, Ривук, 1969).

Новообразования названной генетической разновидности низкотемпературного кристобалита широко развиты и в породах, выходящих на дневную поверхность. Среди осадочных пород мелового возраста, которые глубоко переработаны процессами выветривания в допалеогеновое время и впоследствии были значительно размыты крупной тортонской трансгрессией моря,

Г.В.Бойчук установлены в песчано-конгломератовых отложениях бассейна Горыни (села Васильевки, Мислятия) скопления низкотемпературного кристобалита, представленного эмальевидным кахалонгом. В коре выветривания кристаллических пород Украинского щита низкотемпературный кристобалит принимает большое участие в строении пеликанитов. Последние представляют собой образования, сложенные механической смесью каолинита и кристобалита (Половинкина, Ковалев, 1949).

Проведенный комплекс литолого-минералогических исследований показал, что в разрезе платформенных образований определенные модификации седиментогенетического аутигенного SiO_2 биогенного происхождения приурочены по вертикали к определенным его частям разреза. На формирование той или иной модификации SiO_2 и ее трансформации в разрезе наряду с фактором геологического времени влияют геостатический и геодинамический факторы, предопределяющие кинетику монотропных превращений фаз SiO_2 . Полученные данные показывают, что в районах с явным тектоническим режимом формы SiO_2 ряда опал → опал-кристобалит-I → опал-кристобалит-II → низкотемпературный кристобалит → кварц (халцедон) характеризуются весьма разной кинетикой минералогического превращения.

Наблюдаемая закономерность в развитии соответствующих метастабильных и стабильных модификаций кремнезема в осадочном чехле рассматриваемого региона свидетельствует об интенсивности и размерах постседиментационных изменений осадочных образований. Развитие в tolще определенной модификации седиментационного (некластического) кремнезема обусловлено той метастабильной стадией, на которой находятся данные осадочные образования. Следовательно, можно говорить об опаловой, кристобалитовой и кварцевой стадиях существования осадочных образований зоны катагенеза.

Из проведенного анализа минералогических и литологических данных следует, что в районах с явным тектоническим режимом (платформенные и субплатформенные условия) на опаловой стадии развития находятся верхнепалеогеновые - четвертичные отложения, кристобалитовой стадией охвачены породы мелового (в некоторых случаях частично и верхнеюрского) - верхнепалеогенового возраста. В более древних отложениях развит аутигенный кварц.

Изучение зон вторичного изменения осадочных образований по данным развития полиморфных модификаций кремнезема имеет важное прикладное значение в решении отдельных вопросов рудной и нефтяной геологии. Возникновение отдельных модификаций кремнезема в результате минералогических инверсий SiO_2 существенно отражается на коллекторских и других свойствах пород. Так, с увеличением содержания кристобалита в породах обычно увеличивается пористость последних, достигая 40-60%. Особенно наглядно это наблюдается для тех литологических разновидностей осадочных образований, в которых кристобалит является основным породообразователем (радиоляриты, спонгоглины, трепелы, опоки, кремнеземные известняки, шерты) или играет роль цемента (алевролиты и песчаники с кристобалитовым и кристобалит-халцедоновым цементом).

Прямая зависимость между величиной пористости пород и содержанием в них опал-кристобалита или кристобалита обусловлена природой трансформации кремнеземного вещества в природных условиях. Процесс структурного развития кремнезема в направлении формирования более стабильных его форм на определенных этапах сопровождается процессом дегидратации. Высокой пористостью характеризуются те осадочные образования, в которых процесс его минералогической трансформации развивался не только на протяжении диагенеза, но

и на последующих этапах существования пород. В этом случае существование отдельных метастабильных модификаций SiO_2 (спал-кристобалит, кристобалит), обусловливающих высокую пористость пород, прослеживается на протяжении значительного геологического времени. Низкими коллекторскими свойствами характеризуются породы, в которых преобразование опала в халцедон и кварц прошло на стадии диагенеза, где процессы дегидратации имели весьма подчиненное значение. Следовательно, тонкие минералого-геохимические исследования осадочного кремнезема помогают раскрыть природу отдельных типов пород-коллекторов и в комплексе с другими геологическими данными дают возможность более эффективно прогнозировать их пространственное размещение в разрезе осадочных толщ.

Рассмотренные формы оптически изотропного кремнезема дополняют известные минеральные индикаторы (минералы глин, углистое вещество, цеолиты) вторичного изменения пород. Они с успехом могут быть широко использованы для выделения отложений зоны раннего катагенеза (и ее более дробного подразделения) тех осадочных толщ, в которых другие известные минеральные индикаторы вторичных изменений осадочных образований не проявляются (неизмененное глинистое вещество) или совсем отсутствуют (растительное вещество ископаемых углей).

ПРОДУКТИВНЫЕ ГОРИЗОНТЫ КРЕМНИСТОГО СЫРЬЯ.
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСНОВНЫХ ТИПОВ СИЛИЦИТОВ
ПРИДНЕСТРОВСКОГО И РОСТОЧСКОГО СИЛИЦИТОНОСНЫХ РАЙОНОВ

Интенсивное развитие народного хозяйства страны требует более широкого и целенаправленного использования разных видов минерального сырья, в том числе и кремнистого. Основными потребителями кремнистого сырья и продукции, изготавляемой на его основе, являются такие отрасли промышленности, как газовая (осушение природных и нефтяных газов), химическая (наполнители, очистка промышленных вод, осушение воздуха, газов и др.), нефтеперерабатывающая и нефтехимическая (адсорбенты для отбеливания нефтепродуктов, очистки нефтепромысловых вод и т.д.), пищевая (фильтрация и обесцвечивание сахарных сиропов, масел, сала, глицерина, пива, фруктовых соков и др.), промстройматериалов и сельского хозяйства (звуковые и термоизоляционные и вспученные материалы, наполнители, жидкое стекло и др.), цементная (гидравлические добавки), фармацевтическая (адсорбенты, катализаторы, наполнители), атомная (фильтрование радиоактивных вод), электротехническая (регенерация трансформаторного и других видов масел) и т.д.

В отдельных отраслях промышленности (адсорбционные процессы, катализ, фильтрование), где можно использовать диатомиты, трепелы, опоки, еще употребляются такие дорогостоящие искусственные продукты кремневой кислоты, как силикогели и порошки. Последние в некоторых случаях могут быть заменены более дешевыми природными кремнеземными образованиями, главным образом диатомитами и глобулярными опал-кристобалитовыми силицитами, тем более что с развитием горнодобывающей техники значительно снизилась себестоимость их добычи.

Наряду с опаловыми и кристобалитовыми кремнистыми породами существенного внимания в прикладном отношении заслуживают отдельные литологические разновидности кварц-халцедоновых силицитов. К ним относятся чистые разновидности халцедонолитов (пластовые и конкреционные кремни), пластовые спонголиты, радиолиариты и гезы. Их высокая кислотоупорность и термостойкость даёт возможность использовать в различных отраслях химической и энергетической промышленности в качестве футеровочного материала. Это может привести к значительной экономии применения дорогостоящих продуктов каменного литья. В свою очередь, халцедоновые силициты представляют собой ценный поделочный материал.

С платформенными и геосинклинальными образованиями мезо-кайнозойских отложений Советского Союза связаны богатые месторождения и залежи диатомитов, трепелов, опок, кристобалитовых спонголитов и других типов силицитов. Однако, как показал У.Г.Листанов (1974) месторождения опало-

вых и кристобалитовых силицитов, а также других их типов (например, ямы, пластовые халцедонолиты) весьма неравномерно распределены по регионам, создавая нередко острый дефицит минерального сырья.

Всомая часть запасов сиаловых и кристобалитовых силицитов приходится на территорию юго-запада европейской части ССР (Украина, Молдавия), где в толще мезо-кайнозоя выделяется шесть продуктивных горизонтов кремнистого сырья: верхнеальбский, нижнесеноманский, верхнесеноманский, нижнемаастрихтский, верхнемаастрихтский и сарматский (Сеньковский, 1973).

Силициты верхнеальбского продуктивного горизонта (-15 м) представлены опоками, пластовыми кремнями (типа "силикс"), кристобалитовыми спонгоглитами и отчасти трепелами. В нижнесеноманском горизонте (10-30 м) развиты кристобалит-халцедоновые спонгоглиты и кристобалит-халцедоновые фосфоритосные газы, а также халцедоновые конкреционные кремни. Верхнесеноманский продуктивный горизонт (5-15 м) сложен богатыми скоплениями высококачественных глобулярных кристобалитовых силицитов (трепели). Нижнемаастрихтский продуктивный горизонт (20 м) включает газы, кальцит-кристобалитовые и кристобалит-кальцитовые спонгоглиты. Породы верхнемаастрихтского горизонта представлены известковистыми газами и спонгоглитами в весьма незначительном количестве - вторичными опоками (1-5 м). Силициты сарматского продуктивного горизонта сложены высококачественными диатомитами (0,6-13 м).

На исследуемой территории прослеживаются два силицитоносных района - Приднестровский (бассейн среднего течения Днестра) и Росточный (Львовская впадина). В Приднестровском силицитоносном районе размещены месторождения высококачественных сеноманских трепелов - Немецкое, Озаренецкое, Израилевское, Каменское, Севатовское, Окицкое, Черлинское, а также Рыбницкое (Гидеримское) месторождение сарматских диатомитов. Группа месторождений альбского пластового халцедонолита ("силикс") района Гринчук-Малиновцы - единственное место, где добывают этот тип силицитов на юго-западе ССР. Росточный силицитоносный район охватывает месторождения вторичных опок, карбонатных газ и спонгоглитов маастрихтского возраста. На территории ССР находится Рава-Русская группа гезо-спонгоглиновых месторождений (Потеличское, Зеленая Гута). Остальные месторождения этого силицитоносного района размещены на территории восточной Польши (Лехувка, Колм-Рейовец, Пiotrkiv Любельски, Опока Дужа, Томашув Любельски и др.).

Приднестровские и росточные силициты почти полностью используют цементная промышленность. Однако такие высококачественные минеральные чистые глобулярные силициты, как приднестровские трепели, отвечающие более высоким требованиям, чем те, которые ставят перед сырьем цементная промышленность, следует рассматривать как исходное сырье для производства более дорогих продуктов (адсорбенты, наполнители, фильтровальные порошки и т.д.).

Приведенные технологические испытания трепелов Комарово-Молодовского месторождения (Руди, 1959) в качестве адсорбентов для обесцвечивания и регенерации трансформаторных масел электростанций дали высокие результаты. Так, потеря масла при введении в качестве адсорбента 15% трепела составляет 25-28%, что значительно ниже, чем для известного зижеевского трепела (потеря масла - 32%), широко применяемого для этой цели. Отработанная отбеленная земля трепелов может применяться как удобрение. Следует отметить, что сеноманские трепели Ираклиевского, Немецкого, Озаренецкого месторождений, а также залежей полосы Голошицы - Гальжбиевка - Флеминда характеризуются более высокой минеральной чистотой, однородностью структуры кремнезема и тонкой пористостью, чем трепел Комарово-Молодовского ме-

сторождения. Поэтому трепелы этой полосы заслуживают первоочередного технологического изучения. Трепелы Каменского месторождения представляют собой качественное сырье для производства жидкого стекла (Бабушкина, 1959).

Проведенные нами геологические исследования показали, что Приднестровская и Росточская силицитоносные области располагают значительными потенциальными запасами опаловых, кристобалитовых и халцедоновых спонголитов. Многочисленные их залежи в альбе и сеномане превышают в несколько раз разведанные запасы. Наиболее перспективными площадями для поисков новых месторождений высококачественных трепелов среди отложений верхнего сеномана (?) нижнего турона являются районы Наславча-Дашковцы, Серебрия - Волчинец-Атаки, Яруга-Бронница, Голошицы-Гальжбивка-Флемицда, Косауци, Оксанивка, а в толще верхнего альба - участки в окрестностях Боришковецкой Мукли, Марьиновки, Комарова и Молодова. В Росточской области заслуживают внимания выходы декальцифицированных кремнеземных известняков и вторичных опок в районе Машнина (около Нестерова).

Пластовый халцедонолит альбских отложений Подолья представляет собой высококачественное сырье для изготовления кислотоупорного футеровочного материала и кремневых шаров, употребляемых в горнохимической и фарфорово-фаянсовой отраслях промышленности. Кроме того, отдельные его разности, содержащие скопления благородного халцедона, могут использоваться как поделочные камни (швеицарская промышленность, лабораторное приборостроение и т.д.). Отходы пластового халцедонолита служат материалом для изготовления фактурного цветного щебня и получения искусственных крупных заполнителей бетона и т.д.

Следует отметить, что месторождения пластовых халцедонолитов представляют собой редкое явление. Долгое время на мировом рынке основным экспортёром кремневого футеровочного материала была Бельгия. Для выявления новых залежей подольского пластового халцедонолита требуется постановка детальных геолого-поисковых работ. В этом плане также заслуживает внимания изучение залежей глыбовых кварц-халцедоновых гипергенных силицитов верхнесеноманских отложений Хмельницкого Приднестровья. Электронномикроскопические исследования этих силицитов свидетельствуют о возможности обнаружения здесь пород, близких к новакулиту, которые представляют собой весьма дефицитный материал, употребляемый в качестве тончайших абразивов для доводки металлов (хирургические инструменты и др.).

Химический состав силицитов. Изучение состава силицитов позволило установить количественное соотношение основных компонентов в трепелах, опоках, спонголитах, гезах, кремнях, пластовых халцедонолитах, а также в составе других литологических разновидностей кремнистых пород.

Основным компонентом силицитов является свободный кремнезем, который выступает в форме опала, опал-кристобалита, низкотемпературного кристобалита, халцедона и кварца. Для отдельных литологических типов силицитов, не содержащих или содержащих мизерное количество кластического материала, было проведено определение свободного кремнезема по схеме, предложенной И.В.Хворовой (1968). При пересчете содержания общего кремнезема в породе на свободный SiO_2 и кремнезем, связанный с алюмосиликатной примесью (которая в исследуемых силицитах представлена в основном гидрослюдами и лишь частично - монтмориллонитом), мы привели коэффициент 1,5, исходя из того, что в гидрослюдах на одну часть Al_2O_3 приходится 1,5-2,0 части SiO_2 (Гrimm, 1956). Химический состав основных типов силицитов приведен в табл. 3-6. Чтобы проследить в силицитах особенности соотно-

шения между свободным кремнеземом, CaCO_3 , Al_2O_3 и остальными химическими компонентами, построены диаграммы (рис.22-24).

Кремни. Среди изученных типов силицитов наиболее высоким содержанием SiO_2 (91,23-95,53%) и высокой минеральной чистотой характеризуются ранне-диагенетические конкреционные халцедоновые кремни, а также гипергенные глиновые халцедонолиты (92,97-95,71% SiO_2) (рис.22). Остальным морфологическим типам диагенетических конкреционных кремней присущи неодинаковые количества SiO_2 (в связи с постоянным наличием в них примеси карбоната кальция, которая находится в весьма разных количествах - от нескольких процентов до 50%).

В пластовых альбских халцедонолитах содержание SiO_2 различно: 82,32 - 94,60%. Это обусловлено разной степенью развития кремниевого метасоматоза на отдельных участках породы. По сравнению с известными пластовыми халцедонолитами олигоценовых отложений флишевых Карпат (Ткачук, 1955; Габинет, 1961), в которых содержание свободного SiO_2 , по нашим данным, составляет 59-83,7% (см.табл.4), платформенные пластовые халцедонолиты нижнего мела характеризуются более высокой кремнеземистостью и минеральной чистотой. В последних почти нет примесей дисульфидов железа, магнийсодержащих карбонатов и органического вещества, характерных для карпатских пластовых халцедонолитов.

Конкреционные кремни диагенеза и гипергенеза заметно отличаются от пластовых катагенетических кремней по соотношению SiO_2 и CaCO_3 . Это отмечается на диаграмме (см.рис.24) в виде четко выраженных отдельных полей. Поскольку в первых практически нет карбонатов (или они встречены в мизерном количестве), то на диаграмме они прослеживаются в пределах четко выраженного поля и резко отличаются своим расположением от поля пластовых халцедонолитов.

В раннедиагенетических кремнях, по сравнению с другими типами силицитов, обнаружено наиболее высокое содержание железа с преобладанием его закисной формы (Fe_2O_3 - следы - 0,59; FeO - 1,5-9,09), что связано с наличием дисульфидов железа (пирит и др.). Последние очень тонко рассеяны в массе кремнезема. Их легко обнаружить не только по данным полного силикатного анализа, а и в солянокислых вытяжках. Так, при обработке соляной кислотой конкреционных кремней происходит разложение сульфидов железа, в результате чего постоянно выделяется $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2$. Анализы показывают, что в черных округлых халцедоновых кремнях (раннего диагенеза) содержание закисного железа выше примерно на один порядок, чем содержание окисного железа. Черную окраску кремней определяет наличие в них не только закисной формы железа, а и органического вещества.

Трепелы и споки. Содержание свободного кремнезема в трепелах более высокое, чем в споках. И те и другие глобулярные силициты содержат заметное количество алюмосиликатного материала. Трепелы по соотношению SiO_2 и Al_2O_3 составляют отдельную группу силицитов и четко прослеживаются на диаграмме в виде небольшого поля (рис.23). На диаграмме соотношения SiO_2 и CaCO_3 они также образуют отдельное четко выраженное поле (рис.24).

Трепелы и споки исследуемой территории существенно отличаются между собой по содержанию SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и других компонентов. В трепелах содержание SiO_2 более высокое (72,78-98,20%), чем в споках (50,0-90,57%). Последние характеризуются повышенным содержанием Al_2O_3 (0,84-7,88%), железа (Fe_2O_3 - 0,89-4,38%, FeO - 0,23-0,72%), CaO (1,2-16,43%), MgO (следы - 2,7%) по сравнению с трепелами (Al_2O_3 - 0,54-4,68%); Fe_2O_3 общ -

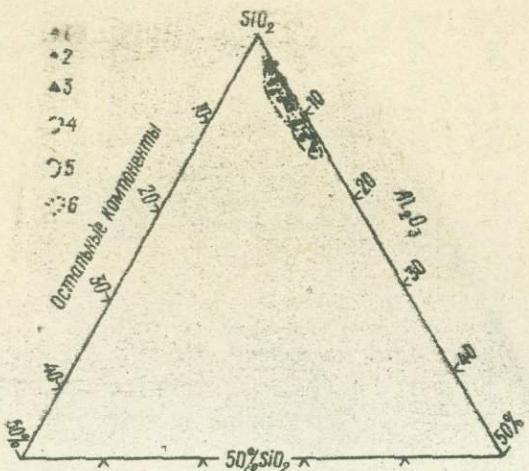


Рис.22. Диаграмма основного состава халцедонолитов меловых отложений юго-запада Восточно-Европейской платформы.

1 - конкремионные халцедоновые кремни стадии диагенеза; 2 - халцедоновые кремни стадии гипергенеза; 3 - метасоматические пластовые халцедонолиты. Контуры поля: 4 - конкремионные кремни стадии диагенеза; 5 - кремнистые стадии гипергенеза; 6 - пластовых халцедонолитов.

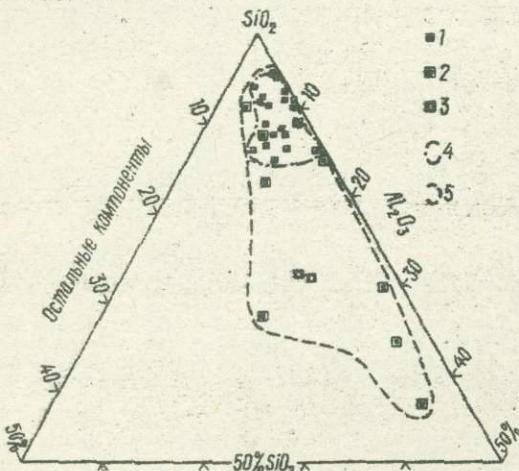


Рис.23. Диаграмма основного состава глубоких силицитов меловых отложений юго-запада Восточно-Европейской платформы.
1 - трепел; 2 - опока; 3 - вторичные опоки маастрикта Росточья. Контуры поля: 4 - трепелов, 5 - опок.

$0,7-2,99\%$; $\text{CaO} = 0,38-1,54\%$; MgO - следы - $1,01\%$). Рассчитанное SiO_2 свободно составляет $76,57-92,90\%$. Трепеля верхнего сеномана, которые подстилаются кремнеземными известняками, содержат примесь $\text{CaCO}_3 = 0-30\%$. Наиболее чистые и высококачественные трепели прослеживаются в окрестностях сел Флеминицы и Голошинцы.

Таблица 4

Химический состав пластовых кремней (вес. %)

Номер анализа	Местонахождение	Текстурные и другие особенности породы	Возраст	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	П.п.п.	Сумма	$\text{SiO}_{2\text{об}}$
1	с. Малиновцы, р. Днестр	Черного цвета, пятнистый	Кал ₃	86,01	0,99	0,50	6,05	-	6,71	100,26	84,53
2	Там же	Темно-коричневого цвета, пятнистый	Кал ₃	87,30	1,79	1,20	4,72	-	4,98	99,99	84,61
3	" "	То же	Кал ₃	87,00	1,78	0,04	4,80	-	5,10	98,72	84,82
4	с. Яковцы, р. Днестр	Светло-серого цвета, пятнистый	Кал ₃	95,42	0,55	0,30	1,37	-	1,64	99,28	94,60
5	с. Гринчук, р. Днестр	Темно-серого цвета, пятнистый	Кал ₃	94,48	0,43	0,52	2,10	-	2,15	99,63	93,69
6	Там же	Черного цвета с метасоматической текстурой	Кал ₃	92,07	0,53	0,23	3,10	-	3,39	99,92	91,28
7	с. Дарабани, р. Днестр	Черного цвета с реликтами окремненного известняка	Кал ₃	89,02	1,12	0,47	6,01	-	3,37	99,99	86,94
<u>Карпаты</u>											
8	с. Прокурава	Темно-коричневый слоек (0,5 см) халцедонолита в тонкослоистом силициите	Tr_0_1 (менили- това свита)	59,08	-	2,34	20,78	0,35	13,23	95,55	59,08
9	р. Рыбница (Косовский район)	Толстослоистый силицит: а) слой (5 см) черного халцедонолита б) подстилающий его слой (2 см) карбонатного халцедонолита	To же	90,07	-	1,78	3,80	Следы	3,62	99,59	90,07
10	с. Гроздева	Грубослоистый кремнеаргиллит (полосчатый): а) слой коричневого цвета (кремнезвестняк)	Tr_0_1 (менили- това свита)	58,07	0,57	2,05	23,56	0,25	20,39	99,84	52,17
		б) слой серого цвета (доломитовый известняк)		42,06	0,77	1,26	30,02	0,62	24,73	100,46	
				4,55	1,65	4,78	31,62	15,32	42,22	100,50	
11	р. Рыбница (Косовский район)	Черный слоек (1,5 см) халцедонолита в полосчатом силициите		85,56	1,24	1,40	4,69	0,76	5,34	99,69	83,70

Анализы 1- из работы Ф. Лысенко (1928), 2-5 - из работы С. Назаревича (1928), 6-11 произведены в ИМГИ АН УССР (аналитик Е. Шлаен). Цифры графы означают, что химические сведения не определялись.

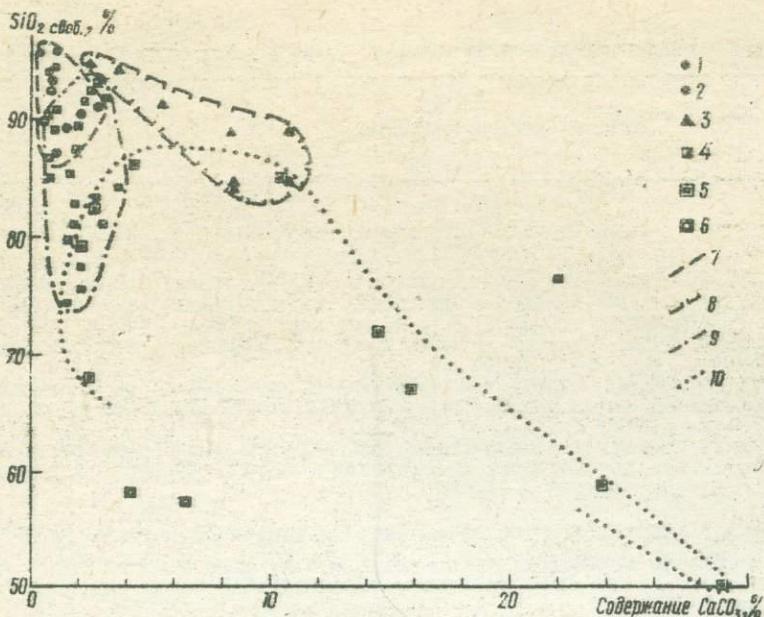


Рис. 24. Соотношение SiO_2 свободного и CaCO_3 в силициатах меловых отложений юго-запада Восточно-Европейской платформы.

1 - конкреционные халцедоновые кремни стадии диагенеза; 2 - халцедоновые кремни стадии гипергенеза; 3 - метасоматические пластовые халцедонолиты; 4 - трепелы; 5 - спеки; 6 - вторичные опоки. Контуры поля: 7 - конкреционных кремней; 8 - пластовых кремней; 9 - трепелов; 10 - спеков.

Несколько иная картина наблюдается для опок. Неодинаковое соотношение SiO_2 и Al_2O_3 в опоках дает большой разброс точек на диаграмме. Это связано с низкой минеральной чистотой опок. Точки, относящиеся к опокам, которые попадают в поле трепелов, представляют собой сильно уплотненные глобулярные силициаты альба. В трепелах отмечено мизерное содержание железа; в опоках процент его более высокий. Железо связано в основном с глауконитом. Закисные его формы отображают наличие дисульфидов железа. Характерной особенностью опок является постоянное наличие в них карбоната кальция. Высокое его содержание свойственно вторичным опокам. Это четко отражается на диаграмме соотношения в силициатах SiO_2 и CaCO_3 , где точки, характеризующие опоки, группируются в пределах обширного поля (см. рис. 24).

Спонголиты и гезы. Наиболее высокое содержание кремнезема (95,78%) наблюдается в халцедоновых разновидностях спонгиевых силициатов. Кристобалитовые спонголиты также содержат высокий процент свободного кремнезема. В маастрихтских гезах и спонголитах обнаружено большое количество примесей карбоната кальция (до 25%). Содержание Al_2O_3 обычно составляет 1 - 3%. В гезах альба с. Бакоты (р. Днестр) оно аномально высокое - достигает 14%.

Содержание P_2O_5 в спонгиевых силициатах заметно выше, чем в других типах силициатов. Так, большие количества фосфора отмечены в халцедоновых спонголитах и гезах нижнего секомана Хмельницкого Приднестровья. В некоторых случаях валовое содержание P_2O_5 в гезах (район Бакоты, Новой Ушицы) достигает 4,0%.

Химический состав конкреционных кремней (вес.%)

Номер анализа	Порода, местонахождение	
		<u>Кремни</u>
1	Округлый кремень халцедон-кварцевый, черно-серого цвета из слоя мела ($\text{CaCO}_3 - 98,74\%$), г.Кременец, карьер мелзавода (УССР)	
2	Округлый кремень халцедон-кварцевый, черного цвета с серым оттенком	
3	Округлый кремень халцедон-кварцевый, черного цвета из слоя мелоподобных известняков ($\text{CaCO}_3 - 92,2\%$), с.Попылев, р.Глумач (УССР)	
4	Округлый рогульковидный кремень халцедон-кварцевый, серого цвета, с.Локитна, р.Глумач (УССР)	
5	Округлый кремень халцедон-кварцевый, черного цвета из горизонта питонелловых известняков ($\text{CaCO}_3 - 96,8\%$), скв.3732, гл.699 м, с.Стоивка, р.Солокия (УССР)	
6	Округлый кремень халцедон-кварцевый, черного цвета, пятнистый из кровли горизонта питонелловых известняков ($\text{CaCO}_3 - 95,72\%$), г.Сокаль, скв.Сокаль ^{**} , гл.272 м (УССР)	
7	Округлый кремень черного цвета (ядро конкреции), Подолье (УССР)	
8	Офиоморфовый кремень халцедон-кварцевый из слоя мелоподобного мергеля ($\text{CaCO}_3 - 87,31\%$) кремнисто-известняковой толщи, Могилев-Подольский (УССР)	
		<u>Кремни</u>
9	Валунчатый кремень халцедон-кварцевый, кавернозный, смолисто-черного цвета, с.Козлов, р.Днестр (горизонт "скопления" кремней) (УССР)	
10	Валунчатый кремень, халцедон-кварцевый, желтого цвета, с.Бакота, р.Днестр (горизонт "скопления" кремней) (УССР)	
II	Валунчатый кремень халцедон-кварцевый, серого цвета, с.Бакота, р.Днестр (горизонт "скопления" кремней) (УССР):	
	а) центральная часть стяжения	
	б) периферийная часть стяжения	
12	Желваковый кремень халцедон-кварцевый, кавернозный, коричневого цвета (горизонт "скопления" кремней), с.Калис, р.Калис (УССР)	

* Влага при 105°C вошла в потери при прокаливании.

** Скважина в г. Сокаль, прошедшая меловые отложения с полным отбором (г.Львов). Анализы I-6 и 8-12 произведены в Институте геологии и геохимии Г.В.Бойчук (1972).

Пустые графы означают, что химические соединения не определялись.

Таблица 5

Возраст	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	H_2O	П.п.п.	Сумма	SiO_{2ch}
<u>стадии диагенеза</u>											
Kt	93,48	Следы	0,41	5,06	0,15	0,51	0,13	0,01	-	100,II	93,48
Kt	95,79	"	0,20	1,50	0,20	0,59	0,14	0,02	-	1,41	99,65
Kt	87,62	0,38	0,59	9,09	0,10	0,63	0,18	0,22	-	0,80	99,61
Kt	89,56	0,44	Следы	8,73	0,03	0,82	0,13	0,03	-	0,20	100,04
Kt	94,53	0,25	3,37		0,15	0,42	0,13	0,16	-	0,49	99,50-94,16
Kt	96,28	0,50	0,50	-	-	0,19			-	2,40	99,87
Kt	91,70	0,98	3,22		0,11	1,17			Следы	2,86	100,06
Kom_2	86,10	II,50	0,33		0,96	0,88			2,II	99,88	68,90
<u>стадии гипергенеза</u>											
Kom_2	92,97	Следы	I,27	4,64	0,10	0,40	0,06	0,10	-	0,25	99,72
Kom_2	94,54	0,22	4,20		0,20	0,28	0,10	0,12	-	0,63	100,19
Kom_2	92,65	I,88	4,18		0,05	0,33	0,04	0,04	-	0,53	99,64
	89,48	I,42	5,35		0,11	0,47	0,05	0,16	0,69	2,80	100,53
Kom_2	95,63	0,56	2,77		0,07	0,08	0,04	0,04	-	0,51	99,70
											95,71

керна. Керновый материал находится в Природоведческом музее АН УССР горючих ископаемых АН УССР (аналитики Ю.М.Шлаен, Я.Н.Шутер), № - из работы

Химический состав спонголитов, гез., шертов и халцедонолитов (вес. %)

Номер анализа	Порода, местонахождение	Возраст	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>
I	Спонголит халцедоновый, с. Но- вая Ушица (УССР)	<i>Kem₂</i>	95,78	0,50	0,60
2	Спонголит халцедон-кристоба- литовый известковый, скв. Полубун-110 (УССР)	<i>Kem₁</i>	68,59	0,42	3,40
3	Спонголит, г. Бельцы, скв. I (МССР)	<i>Kal₃</i>	92,84	0,54	0,69
4	Гез кристобаллитовый, с. Бако- та (УССР)	<i>Kem₁</i>	53,70	14,05	4,40
5	Гез кристобаллитовый, г. Бель- ци, скв. I (МССР)	<i>Kal₃</i>	85,51	1,91	1,10
6	Гез кристобаллит-халцедоновый, с. Александрие, скв. Д-2-7 (МССР)	<i>Kem₁</i>	95,30	0,16	1,07
7	Гез, г. Рава-Русская, Поте- личское месторождение, гл. 2 м (УССР)	<i>Km₁</i>	62,88	3,68	2,46
8	То же, гл. 8 м (УССР)	<i>Km₁</i>	53,46	3,65	1,74
9	Гез, г. Рава-Русская, с. Поте- личи, карьер кремнеземно-мер- гельных пород (УССР)	<i>Km₁</i>	66,53	5,41	1,40
10	Гез, с. Краснобруд-Подзамче, р. Вепш (ПНР)	<i>Km₁</i>	60,70		2,50
II	Гез, Гура Пулавска, гл. 1,1 м (скв.), р. Висла (ПНР)	<i>TrPa-d</i>	71,00	9,23	6,43
I2	То же, гл. 8,2 м (скв.)	<i>TrPa-d</i>	44,06	5,04	2,51
I3	То же, гл. 31 м (скв.), р. Висла (ПНР)	<i>TrPa-d</i>	51,88	4,09	1,96
I4	Шерт, с. Аннополь, р. Висла (ПНР)	<i>Kt</i>	46,24	0,98	0,20
I5	Шерт, с. Озаринцы, окрестности Могилева-Подольского (карьер трепелов) (УССР)	<i>Kem₁</i>	74,82	1,10	
I6	Желваковый халцедонолит пес- чанистый с реликтами мицанско- во-эхинодерматового известняка, с. Богдановка (Приднест- ровье, УССР)	<i>Kal₃</i>	92,32	0,29	Следы
I7	Халцедонолит алевритовый, с. Бельче-Золотое, р. Серет (УССР)	<i>Kem₁</i>	94,84	0,79	0,84

* Влага при 105°С вошла в потери при прокаливании.
Анализы I, 2, 4, 7, 8, I4-I7 выполнены в ИГИТИ АН УССР (аналитики Е.М. Шевченко, из работы Ф.С. Пересса (1969), I0 - из работы К. Каримара и Ю. Попеля (1966). Пустые графы означают, что химические соединения не определялись.

Таблица 6

FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	П.П.и ^п	Сумма	StO _{2cб68}
0,70								Следы	2,28	99,81 95,03
16,45	1,21								13,73	100,45
0,32	1,62	0,32	-	0,66			-		3,20	99,65 92,03
0,29	5,04	2,53		0,63	0,52	4,20	-		14,13	99,74
0,43	3,50	0,76	0,36	0,20			0,007		7,13	99,33
0,97	-	-	0,76	-	-				2,81	100,52
0,22	19,40	0,30				0,40				
0,29	19,01	0,49				0,43				
0,66	14,15	0,26	0,22	0,25	0,23			Следы	11,41	
16,8										
0,63	1,35	1,41				0,027	C _{О2} -0,08 S _{О3} -0,01 H ₂ O^- -4,91 H ₂ O^+ -1,42			98,947
23,70	1,06					0,12	C _{О2} -18,94 S -0,03 H ₂ O^- -2,24 H ₂ O^+ -1,42			99,67
19,73	1,08					0,12	C _{О2} -15,38 S -0,72 S _{О3} -0,12 H ₂ O^- -2,62 H ₂ O^+ -2,04			99,74
27,60	0,74	0,22	0,11	-			2,83			99,51
13,16	0,30									10,94
4,95	1,52	0,09	0,09	0,10				0,44		99,71
-	0,85	0,09	0,25		Следы	0,12	-	1,72		99,50

Г.П.Александров), 9 – из работы Л.В.Гургия и В.И.Колтуна (1965), 3,5,6 – 11-13 из работы К.Покарской (1952).

Участие в спонголитах и гезах значительного количества кластического материала (кварц, минералы глин и др.), а также наличие в них аутигенных образований (глауконит, цеолиты, минералы железа и т.д.) создают весьма неоднородную картину химического состава, что в некоторой степени усложняет химико-минеральную интерпретацию этих типов пород.

Диатомиты сарматского возраста содержат 62 - 69,3% SiO_2 . В них отмечены высокое содержание Al_2O_3 (6,62-8,80%) и незначительные примеси железа (Fe_2O_3 общ 0,96-2,40%). Карбонатность силицитов определяется наличием примеси CaO , которая обычно составляет 1,18 - 2,10%. Содержание MgO незначительно: 0,59 - 0,21%. По данным некоторых анализов, обнаружено 0,12 - 0,24% SO_3 .

Сравнивая по химическому составу приднестровские диатомиты с диатомитами палеогенового возраста Урало-Поволжья (У.Г.Листанов и др., 1969), видим, что первые отличаются относительно низким содержанием двуокиси кремния и более высоким процентом карбонатности. Характерной чертой рибинецкого диатомита является мизерное содержание SiO_2 кластического.

Органическое вещество в силициатах. Для изучения содержания и природы органического вещества в силициатах были исследованы округлые конкреционные халцедоновые кремни (образования стадии диагенеза) и метасоматические пластовые халцедонолиты, являющиеся продуктом стадии постдиагенетических изменений пород (табл.7). Исследование подвергались силициты черного цвета.

Для определения содержания органического вещества образцы силицитов предварительно обрабатывались 10%-ным раствором HCl . В диагенетических силициатах при этом существенно изменилась их окраска. Так, до декарбонатизации окраска свежей пудры проб диагенетических кремней была пепельно-темно-серой, а после декарбонатизации она становилась палево-серой. Серая окраска порошковой массы катагенетического пластового силициата в процессе декарбонатизации почти не изменилась.

Диагенетические конкреционные кремни характеризуются более высоким содержанием органического углерода, чем катагенетические пластовые халцедонолиты. При этом наиболее высокое значение $\text{C}_{\text{орг}}$ отмечено в конкреционном шаровидном кремне черного цвета (кремни Кременца), несколько меньше его в их серо-черных разностях пятнистой текстуры (кремни Журавич).

В исследуемых силициатах был обнаружен хлороформенный битум А и С (т.е. битум в породе до декарбонатизации и битум после ее декарбонатизации). Рассмотрение проб до декарбонатизации показало, что в диагенетических конкреционных кремнях находятся более легкие фракции битумов. В ультрафиолетовом свете хроматоскопа они светятся голубым цветом. В пластовом метасоматическом силициите обнаружены более тяжелые фракции битумов, светящиеся бурым цветом.

Существенно иная природа у хлороформенных вытяжек из кремнеземной массы после декарбонатизации. При ультрафиолетовом свете у них обнаружено свечение рыжевато-коричневого цвета. При этом в вытяжках из кремнеземной массы пластового силициата свечение весьма интенсивное, что обусловлено, по-видимому, наличием наряду с органическим веществом и микрозлементов (типа лигинофоров).

Рассмотренные силициты были изучены под электронным микроскопом. Поверхности из сколов, как показали наблюдения, существенно отличаются по своему строению. В конкреционных раннедиагенетических кремнях часто

Таблица 7

Содержание С_{орг} в халцедонолитах (вес.%)

Силициты	Остаток, не растворимый в 10%-ной HCl	С _{орг} в не растворимом остатке
Конкремионный халцедоновый кремень стадии раннего диагенеза (турон, Кременец)	98,49	1,6
То же Пластовый халцедонолит стадии катагенеза (альб, Гринчук)	96,00 94,14	1,5 0,48

* С_{орг} определялось полумикрометодом определения углерода в органических веществах (аналитики О.Ф.Солтис, О.В.Гук).

отмечена микроглобулярная структура поверхности. В пластовом халцедонолите ее нет. Наблюдается блокированный, отчасти друзовидно-блокированный тип поверхности. Глобулярный тип поверхности также отмечается в смолисто-черных диагенетических кремнях, образовавшихся на месте растворения крупных скелетов губок. В исследуемых диагенетических халцедоновых кремнях названных типов автор обнаружил колонии ископаемых микоплазмоподобных организмов (Сеньковский, 1972б). Кремнистая масса халцедонолитов, содержащих реликты этих микроорганизмов, также характеризуется весьма слабо выраженным рельефом поверхности (колломорфная микроструктура). Таким образом, отмечается определенная черта – глобулярная поверхность выступает в силициатах, обогащенных органическим веществом.

Органические комплексы, покрывающие поверхности биогенного кремнезема, предотвращают его от растворения в морской среде (Айлер, 1959). В процессе формирования рассматриваемых силицитов раннего диагенеза органическое вещество, по-видимому, способствовало предотвращению растворения кремнезема, частички которого, будучи аморфными, принимали сферическую форму. Органические комплексы, обволакивающие глобулы кремнезема, очевидно, тормозили формирование более четких кристалломорфологических форм в процессе его раскристаллизации. Это явление еще раньше отметила И.В.Хворова (Хворова, Дмитрик, 1972) при электронномикроскопическом изучении яшм и фтанитов.

Г.И.Бушинский (1967), рассматривая вопрос ингибиторов и стимуляторов в литогенезе, выявил значительное влияние органического вещества и микроорганизмов на прохождение процессов аутигенного минералообразования. Некоторые виды органического вещества, а также определенные формы микроорганизмов влияют на миграцию кремнезема, замедляют или ускоряют ход диагенетических процессов. Исследование подольских силицитов мела подтверждает это мнение. Полученные данные позволяют рассматривать органическое вещество и микоплазмоподобные организмы, находящиеся в меловых образованиях, как катализаторы диагенетического кремниевого конкреционирования, с одной стороны, и как ингибиторы процесса раскристаллизации кремнезема – с другой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремненакопление в водоемах мезо-кайнозойских образований юго-запада Восточно-Европейской платформы (подобно кремненакоплению в некоторых современных шельфовых морях) было обусловлено их связью с динамическим резервуаром океана (Тетиса) и в основном контролировалось развитием зон апвеллингов.

Пространственное размещение, развитие и миграция во времени областей кремненакопления (Подольская, Росточская, Полесская, Мазурская, Приднепровская, Причерноморская) определялись тектонической жизнью района и морфометрией платформенного и прилегающего с юго-запада геосинклинального седиментационных бассейнов.

Мощным источником кремнезема был резервуар океана, откуда в морские бассейны на отдельных этапах геологического развития региона поступали глубинные воды, обогащенные кремнеземом. Прилегавшая суши, а на отдельных этапах и "вулканогенный вынос" из районов мелового вулканизма - Крымской и Карпатской областей также служили весомым источником кремнезема.

Накопление кремнистых осадков проходило в результате биогенной садки кремнезема, главным образом в результате пытного развития кремнеевых губок. Незначительное, но весьма заметное значение в этом процессе принадлежало и диатомовым водорослям, а также другим организмам с кремнеземовой функцией (хистрикосфера, силикофлигелляты).

На интенсивность развития кремнеорганизмов, привнос минеральных веществ и распределение осадочного материала в окраинных морях мелового периода существенно влияли направленные морские течения, проходившие вдоль шельфовой зоны с юго-востока и юга (с Крымско-Кавказской и Карпатской областей) на северо-запад и запад, и течения широтного направления, направлявшиеся с запада (со стороны Парижского и Польско-Германского бассейнов) на восток.

Согласно предложенной схеме образования биогенных и криптогенных силицитов, исходным материалом для формирования таких пород, как трепелы и опоки, служил биогенный аморфный кремнезем (опал). Образование глобулярной (трепелы) и гиалоподобной или неясноглобулярной (опоки) структуры изотропного кремнезема криптогенных силицитов обусловлено сдвигом равновесия между коллоидной и ионной формами SiO_2 в процессе глубокой диагенетической переработки кремнеземсодержащего осадка.

Кремнезем, принимающий участие в строении кремнистых и кремнеземсодержащих пород, представлен опалом, опал-кристобалитом, низкотемпературным кристобалитом, кварцем и его тонкокристаллической разновидностью волокнистого строения - халцедоном.

Прослежено развитие в пространстве и во времени опала, опал-кристобалита, низкотемпературного кристобалита и кварца в породах фанерозоя.

Предлагаем рассматривать эти формы SiO_2 как минеральные индикаторы постседиментационного изменения осадочных образований, в частности пород зоны раннего катагенеза.

В районах с вялым тектоническим режимом (эпиконтинентальные платформенные формации) на опаловой стадии развития находятся образования от палеогенового до четвертичного возраста, на кристобалитовой стадии — породы от верхнеирского — нижнемелового до палеоценового возраста. В более древних отложениях место метастабильных фаз SiO_2 занимают халцедон и кварц.

В разрезе отложений раннего катагенеза запада Восточно-Европейской платформы (мел-кайнозойские отложения) и прилегающей части Карпатской области (Предкарпатский прогиб) выделены три подзоны: опаловая, кристобалитовая и кварц-халцедоновая.

Уточнена схема кинетики трансформации в природе кремнезема осадочного происхождения ряда опал \rightarrow опал-кристобалит \rightarrow низкотемпературный кристобалит \rightarrow кварц. При этом подтверждаются теоретические представления о влиянии фактора геологического времени на монотропное превращение осадочного кремнезема. По данным комплексных исследований и обобщения фактического материала рассмотрены отдельные критерии определения биогенной и abiогенной природы кремнезема.

В толще пород мезо-кайнозоя юго-запада Восточно-Европейской платформы выделены шесть продуктивных горизонтов кремнистого сырья: верхнеальбский, нижнесеноманский, верхнесеноманский, нижнемаастрихтский, верхнемаастрихтский и сарматский.

Продольная и поперечная тектоническая зональность юго-западного склона Украинского щита дискретно влияла на формирование, захоронение и разрушение залежей трепелов, опок, спонголитов и халцедонлитов мелового возраста, в частности на интенсивность их преобразования в зоне гипергенеза, определивших качественную характеристику кремнистого сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- Айлер Р.К. Коллсидная химия кремнезема и силикатов. М., Изд-во лит. по строит. и архитект., 1959.
- Акимец В.С. Стратиграфия и фораминиферы верхнемеловых отложений Белоруссии. - В кн.: Палеонтология и стратиграфия БССР, сб.Ш. Минск, Изд-во АН БССР, 1961.
- Акимец В.С., Пастернак С.И. Альбские отложения западной части Белоруссии. - ДАН БССР, 1971, т.ХУ, № 12.
- Архангельский А.Л., Верхнемеловые отложения востока Европейской России. - Мат. для геологии России, т.ХХУ, Петербург, 1912.
- Архангельский А.Л. Верхнемеловые отложения Туркестана, вып. I. Труды Геолкома, нов.сер., вып.151. Петербург, 1916.
- Архангельский А.Л. К вопросу о происхождении некоторых осадочных кремнистых пород СССР. - В кн.: Акад. В.И.Вернадского к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности, М., Изд-во АН СССР, 1936.
- Атлас литолого-палеогеографических карт Русской платформы и ее геосинклинального обрамления, ч.II, М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Атлас литолого-палеогеографических карт СССР, т.Ш. Триасовый юрский и меловой периоды, М., Изд-во Всесоюз. аэрогеол.рестра Мин.геол. СССР, 1968.
- Атлас текстур и структур осадочных горных пород, ч.З. Кремнистые породы. М., "Недра", 1973.
- Бабушкин М.И. Трепел Молдавии как активный компонент в производстве жидкого стекла. - Изв.Молд.филиала АН СССР, 1959, № 12 (66).
- Бардоми Л., Конда И., Рапп-Шик Ш., Толнаи В. Кристобалит в бат-келловейских радиоляритах гор Баконь. - В кн.: Проблемы геохимии. М., "Наука", 1965.
- Безруков П.Л. Донные отложения Охотского моря. - Труды Ин-та океанологии, 1960, т.32.
- Безруков П.Л., Петелин В.П., Алексина И.А. Типы осадков, их распространение и состав. - В кн.: Тихий океан, т.УI. Осадкообразование в Тихом океане, кн.I, М., "Наука", 1970.
- Безруков П.Л., Мурдмаа И.О. Осадочные формации океанов. - В кн.: История Мирового океана, М., "Наука", 1971.
- Безруков П.Л., Осадочные формации Индийского океана и их связь с текtonикой. - Геотектоника, 1974, № 1.
- Берестнева З.Я., Корецкая Т.А., Каргин В.А. Электронномикроскопическое исследование SiO₂-золей. - Коллсид.химия, 1949, т.XI, 6.
- Билинкис Г.М. и др. Основные черты текtonики и рельефа погребенного докембрийского фундамента междууречья Днестр - Прут. - Сов.геология, 1967, № I.
- Билинкис Г.М., Жеру М.И., Перес Ф.С. Формации древних кор выветривания на территории Днестровско-Прутского междууречья и их практическое значение. - Геолого-литологические исследования в Молдавской ССР. Кишинев, "Штиница", 1972.
- Бобринская О.Г. и др. Стратиграфия осадочных образований Молдавии. Кишинев, "Карта Молдовенаяска", 1964.
- Борбоник Д.П., Бойчук Г.В. К минералогии туронского мела г.Кременца. - Мин.сб.Львовск.геол.об-ва, 1963, № 17.
- Богаець О.Т., Волотина Г.М., Черняк Н.Ю. Нові дані про крейдові відклади Бердянської коси. - ДАН УРСР, 1962, № 2.
- Богаець О.Т. Нові дані про верхньокрейдові відклади Присि�вашія та суміжних районів. - Геол. журн., 1965, т.ХХУ, вип. 2.
- Богояленский А.Н. Распределение и миграция растворенной кремнекислоты в океанах. - В кн.: Геохимия кремнезема. М., "Наука". 1966.
- Бойчук Г.В. К минералогии сеноманских отложений окрестностей г.Изяслава. - Мин.сб.Львовск.гос.ун-та, 1964, № 18, вып. I.
- Бойчук Г.В. Литология верхнемеловых отложений Волыно-Подольской окраины Русской платформы. Автореф. канд.дисс., Л'вов, 1972.
- Бруевич С.В. К геохимии кремния в море. - Изв.АН СССР, сер. геол., 1953, № 4.

- Букатчук П.Л., Бурденко Б.В., Яновская Г.А. Переход в осадконакоплении на границе сеномана и турона в гла междууречья Прут - Днестр. - Сов.геология, 1968, № 3.
- Бургеля И.И. и др. Литология мезоводных отложений Днестровско-Прутского междууречья. Кишинев, Изд-во АН МССР, 1969.
- Бушинский Г.И. Морденит в морских отложениях юры, мела и палеогена. - ДАН СССР, 1950, т. 73, № 6.
- Бушинский Г.И. Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Бушинский Г.И., Франк-Каменецкий В.А. Гидравлическая активность и рентгенометрическая характеристика опалового вещества трепелов и диатомитов. - ДАН СССР, 1954, т. 96, № 4.
- Бушинский Г.И. Кремнистые породы. - В кн.: Справочное руководство по петрографии осадочных пород, ч. II. М., Гостехиздат, 1958.
- Бушинский Г.И. Ингибиторы и стимуляторы в литогенезе. - Литология и полезные ископаемые, 1967, № 4.
- Бушинский Г.И., Шуменко С.И. Уточненное определение цеолита из меловых отложений Брянска. - Литология и полезные ископаемые, 1970, № 6.
- Веліканов В.А., Іванченко В.Я. Про неотектоніку давніх блокових структур Могилівського Придністров'я. - ДАН УРСР, 1970, № 1.
- Веліканов В.А. Локальні підняття у верхньодокембрійських відкладах Подільського Придністров'я. - ДАН УРСР, 1972а, № 4.
- Веліканов В.А. Алльпійські дислокациї Подольського Придністров'я. - В кн.: Платформені структури обрамлення Українського літа і их металлоносності. Київ, "Наукова думка", 1972 б.
- Вишняков С.Г. Кремнистые образования в карбонатных породах нижнего и среднего карбона северо-западного крыла Подмосковного бассейна. - Изв. АН ССР, сер. геол., 1953, № 4.
- Власов А.Г. и др. Инфракрасные спектры щелочных силикатов, Ленинградское отделение, "Химия", 1970.
- Виржиківський Р.Р. Геологічна мапа України, планшети ХХVI-6 і ХХVII-6 (Наддністрянщина: Могилів-Ямпіль), Київ, 1933.
- Высоцкий И.В. О буровиковом поперечном поднятии в Восточных Карпатах. - Изв. высш.уч. зав., сер. геол. и разн., 1959, № 3.
- Вялов О.С. Краткий очерк истории развития Восточных Карпат и сопредельных областей. - В кн.: Труды Львовск. геол. об-ва, сер. геол., 1953, вып. 3.
- Вялов О.С. Фации и условия образования осадков. - В кн.: Проблемы промышленной нефтегенности и газоносности западных областей УССР, т. I и 2. Киев, Изд-во АН УССР, 1954.
- Вялов О.С. Глубинные разломы и тектоника Карпат. - Геол. об. Львовск. геол. об-ва, № 9. М., "Недра", 1965.
- Вялов О.С. Следы жизнедеятельности организмов и их палеонтологическое значение. Киев, "Наукова думка", 1966.
- Вялов О.С. О кордильерах в Карпатском флишевом бассейне. - В кн.: Материалы VII съезда Карпато-Балкан. геол. ассоциации. Киев, "Наукова думка", 1967.
- Габинет М.П. Окремнене битуминозних пород менделітової серії Восточних Карпат. - В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. б. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1961.
- Гаврилов А.А. Накопление вулканогенных обломочных продуктов в геосинклинальных областях прошлого. - В кн.: Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого, т. I. М., "Наука", 1968.
- Глушко В.В. Тектоника и нефтегазоносность Карпат и прилегающих прогибов. М., "Недра", 1968.
- Гофштейн І.І. Неотектоніка і морфогенез верхнього Придністров'я. Київ, вид-во АН УРСР, 1962.
- Гофштейн І.І. Неотектоника Карпат. Київ, Изд-во АН УССР, 1964.
- Гречин В.И. О методах изучения катагенетического преобразования кремнистых пород (на примере миоцене Камчатки и Сахалина). - Литология и полезные ископаемые, 1972, № 4.
- Гречин В.И. Миоценовые отложения Западной Камчатки (седиментация и катагенез). Автoref. канд. дис. М., 1972.
- Грилярис А.А., Каледа Г.А., Акимец В.С. и др. Фации и палеогеография раннего мела и сеномана запада Европейской части СССР. - В кн.: Проблемы региональной геологии Прибалтики и Белоруссии. Рига, "Зинатне", 1973.
- Гримм Р.Е. Минералогия глин. М., ИЛ, 1956.
- Грузман Г.Г., Гаврилишин В.И. О раннемеловом этапе формирования осадочного чехла в западном Полесье Украины. - Изв. АН ССР, сер. геол., 1972, № 9.
- Гуржий Д.В., Сеньковский Ю.М. Про генезис бейделітових глин сеноману Придністров'я. - Геол. журн., 1963, т. 23, вип. 2.
- Гуржий Д.В., Колтуни В.І. Про верхньокрейдові кременисті породи околиць Рави-Руської. - Геол. журн., 1965, т. 25, вип. 2.
- Гуржий Д.В., Рильчи М.Б. О диатомитах в олигоцене Скибової зони Карпат. - ДАН СССР, 1970, т. 195, № 1.
- Данилович М.Г., Рильчи М.Б. Про розвиток кислих магматичних утворень верхньокрейдового віку у карпатському регіоні. - Геологія і геохімія горючих копалин, 1973, № 36.

- Даниш В.В. К палеогеографии позднемелового бассейна западной части Украинских Карпат. - Бюл. Моск. о-ва испытателей природы, отд. геол., 1967, т. 42, вып. 2.
- Даниш В.В. Геология західної частини південного схилу Українських Карпат. Київ, "Наукова думка", 1973.
- Дзоценійда Г.С. Влияние вулканизма на образование осадов. М., "Недра", 1965.
- Дистанов У.Г. и др. Кремнистые породы (диатомиты, опоки, трепелы) верхнего мела и палеогена Урала-Поволжья. - Труды Казанск. геол. ин-та, 1969, вып. 23.
- Дистанов У.Г. Классификация песчано-глинисто-кремнистых пород. - Литология и полезные ископаемые, 1971, № 6.
- Дистанов У.Г. и др. Об особенностях кремненакопления в мезо-кайнозойских морских платформенных бассейнах. - ДАН СССР, 1971, т. 201, № 3.
- Дистанов У.Г. Осадочные опал-кристобалитовые породы СССР. Автореф. докт. дис. М., 1974.
- Доненко Г.Н. Геология нефти и газа Карпат. Киев, Изд-во АН УССР, 1962.
- Донцова Е.И., Миловский А.В. Изотопы кислорода в процессе гранитизации горных пород. - Геохимия, 1967, № 6.
- Друмя А.В. и др. Тектоника Молдавской ССР. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии, т. IV. Минералы кремнезема, "Мир", 1966.
- Еамойда А.И. Биостратиграфия мезозойских кремнистых толщ Востока СССР. М., "Недра", 1972.
- Жилю М. Stratigraphic geological. М., ИЛ, 1952.
- Жураковский А.Г. К условиям осадконакопления меловых отложений складчатой области Украинских Карпат. - Acta Geol. Acad. Scienc. Hung. t. 13, Budapest, 1971.
- Забелин В.А. К вопросу о кристаллическом строении кремнезема опалосодержащих пород Поволжья. - ДАН СССР, 1960, т. 135, № 6.
- Забелин В.А. Изучение кристаллической структуры кремнезема спалов и опалосодержащих пород. - Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1962, вып. 3.
- Зубов Н.Н. Основы учения о проливах Мирового океана. М., Географгиз, 1956.
- Казанский Ю.П. Меловые и палеогеновые осадочные формации Среднего Прибайкаля. - Тр. Ин-та геолог. и геофиз. СО АН СССР, Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1965.
- Казаринов В.П. и др. Выветривание и литогенез. М., "Недра", 1969.
- Каледа Г.А. Периодизация геологической истории кремнезема. - В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3-4. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1956.
- Каледа Г.А. Основные черты эволюции кремнистого осадконакопления. - В кн.: Геохимия кремнезема. М., "Наука", 1966.
- Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М., "Недра", 1972.
- Колтун В.І., Сеньковський Ю.М. Нові дані про палеогеографічні умови під час верхньокрейдової трансгресії на південно-західному схилі Російської платформи. - ДАН УРСР, 1962, № 5.
- Колтун В.І., Сеньковський Ю.М. О гипергенезі мелових пород Волинь-Подольської плити. - ДАН СССР, 1965, т. 160, № 4.
- Колтун В.І., Рожков Я.Т., Сеньковський Ю.М., Ясінська А.А. Літогенез сірчаних родовищ Прикарпаття. Київ, "Наукова думка", 1972.
- Копейкин В.А. Кремнистые породы Среднего Поволжья (диатомиты, опоки, трепелы), их минералого-химический состав, генезис и физические свойства. Автореф. канд. дис. Казань, 1971.
- Копейкин В.А. Условия кремненакопления в сantonском бассейне Среднего Поволжья. - ДАН СССР, 1972, т. 202, № 6.
- Копелиович А.В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., "Наука", 1965.
- Коцюбин Ю.Г. Мергельно-меловые породы востока Белоруссии. Минск, "Наука и техника", 1968.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Характер и распределение минеральных новообразований в разрезе мезо-палеозойских отложений Западного Верхоянья. - Труды Геол. ин-та АН СССР, 1956, вып. 5.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Проблемы эпигенеза. - В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. - Труды Геол. ин-та АН СССР. М., "Наука", 1971, вып. 221.
- Коссовская А.Г. Семинар "Минералогия и происхождение осадочных цеолитов Тихоокеанского кольца". - Литология и полезные ископаемые, 1978, № 3.
- Коссовская А.Г. Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций. Литология и полезные ископаемые, 1975, № 2.
- Краева Е.Я. До питання про зіставлення крейдових відкладів західної і східної частини подільського Придніпров'я. - ДАН УРСР, 1958, № 2.
- Краева Е.Я. і Ліппник О.С. До питання про вік крейдових відкладів східного Поділля. - ДАН УРСР, 1958, № 3.

- Кудрин Л.Н. Стратиграфия, фации и экологический анализ фауны палеогеновых и неогеновых отложений Предкарпатья. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1966.
- Кульчицкий Я.О. Східні Карпати. - В кн.: Стратиграфія УРСР, т.УШ. Крайда. Київ, "Наукова думка", 1971.
- Лазаренко Е.К., Среородольський Б.І. Мінералогія Поділля. Львів, Вид-во Львівськ. ун-ту, 1969.
- Лазаренко Е.К. Некоторые общие вопросы осадочного минералообразования. - В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн.8. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1970.
- Лафонд Е.К. Альвеолинг. - В кн.: Океанографическая энциклопедия. Л., Гидрометеориздат, 1974.
- Лебединский В.М., Добровольская Т.И. Новые данные о нижнемеловом вулканизме в Горном Крыму. - ДАН СССР, 1961 т.136, № 4.
- Левитай М.А., Донцова Е.И., Лисицын А.П., Богданов Ю.А. Генезис кремней в осадках Тихого океана по данным изотопного состава кислорода и анализа особенностей их распределения. - Геохимия, 1975, № 3.
- Левитай М.А. Биогенный кремнезем как источник вещества для образования кремней в осадках Тихого океана. Автореф. канд. дис. М., 1975.
- Лисенко Ф. Геологічні умови уłożення покладу українського "силексу" та його значення для керамічної промисловості. - В кн.: Труды Укр. науч.-исслед. геол. ин-та, т.П. Київ. Изд-во Укр. науч.-исслед. геол. ин-та, 1928.
- Лисицын А.П. Процессы современного осадкообразования в Беринговом море. М., "Наука", 1965.
- Лисицын А.П. Основные закономерности распределения современных кремнистых осадков и их связь с климатической зональностью. - В кн.: Геохимия кремнезема, М., "Наука", 1966.
- Лисицын А.П., Беляев Ю.И., Богданов Ю.А., Богоявленский А.Н. Закономерности распределения и формы кремния, взвешенного в водах Мирового океана. - В кн.: Геохимия кремнезема, М., "Наука", 1966.
- Лисицын А.П. Комплексные исследования в юго-восточной части Тихого океана. - Вестник АН ССР, 1973, № 9.
- Лисицын А.П. Осадкообразование в океанах. М., "Наука", 1974.
- Логвиненко Н.В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., "Наука", 1968.
- Логвиненко Н.В., Осипова З.В. Цеолиты в осадочных породах. - Литология и полезные ископаемые, 1969, № 3.
- Логвиненко Н.В. Петрография осадочных пород. М., "Высшая школа", 1974.
- Лозиняк П.Ю. Радиолярии нижнемеловых отложений Українських Карпат. - В кн.: Исследования и современные радиолярии. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1969.
- Лозиняк П.Ю. Меловые отложения и фауна радиолярий нижнего склона Українських Карпат. Автореф. канд. дис. Львов, 1973.
- Лозиняк П.Ю., Свириденко В.Г. Конкремции кремней в известняках свалевской свиты (Украинские Карпаты). - Вопросы литологии и петрографии, кн.2. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1973.
- Луговая И.П. Изотопный состав кислорода карбонатов железа и продуктов их термической диссоциации. - Геол. журн., 1973.
- Лучицкий В.И. Данные по гидрогеологии северо-восточной Украинской артезианской мульды в связи с вопросами водоснабжений сел и городов. - Вісн. упр.від. Геол.ком., вып.8. Київ, 1926.
- Макаренко Д.Б. Палеогеография территории Украины в раннепалеоценовое время. - Геол. журн., 1978, т.33, вып.1.
- Мак-Эвал Д.М. Неглигирование минерала в глинах. - В кн.: Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. М., ИЛ, 1955.
- Мельник Ю.П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. Киев, "Наукова думка", 1973а.
- Мельник Ю.П. Новые экспериментальные и расчетные данные об условиях отложения докембрийских железисто-кремнистых осадков. - Геол. журн., 1973б, т.33, вып.3.
- Мельник Ю.П. О происхождении докембрийских железистых кварцитов (аккумуляционно-биохимический вариант вулканогенно-осадочной гипотезы). - Геол. журн., 1973в, т.33, вып.4.
- Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеотехиздат, 1957.
- Мишук Б.М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев, "Наукова думка", 1974.
- Мишук Б.М., Городецкая Л.И., Растрененко А.И. Природа и свойства новых разновидностей кремнезема. - Геохимия, 1976, № 6.
- Муравьев В.И. Об образовании трепалов. - Литология и полезные ископаемые, 1976, № 3.
- Муравьев В.И. О генезисе опок. - Литология и полезные ископаемые, 1973, № 4.
- Назаревич С.І. Родовище кремненю на Кам'янеччині. Труды Укр. науч.-исслед. геол. ин-та, т.П. Киев, изд-во укр. н.-иссл. ин-та, 1928.

- Назаревич С.И. Ископаемые инфузории в меловых отложениях Приднестровья. - Вестн. Киевск. горно-геол.ин-та, т. Г. Киев, Укр.диржвидавмісцевпром, 1934.
- Назаревич С.І. Генезис первинних трепелів України. - Вісті Київськ.гірн.-геол. ін-ту, вип.2. Київ, Укр.диржвидавмісцевпром, 1936а.
- Назаревич С.І. Трепелі УРСР. Київ, Укр.дирж.вид-во місцеві пром., 1936б.
- Назаревич С.І. Бентоніти Придністров'я. - Геол. журн., 1936в, т.3, вип.2.
- Найдін Д.П. Некоторые особенности распространения в пределах Европы верхнемеловых балемнитов. - Бюлл.Моск. о-ва испытателей природы, отд.геол., т.39, вып.3, 1954.
- Найдін Д.П. Морфология и палеобиология верхнемеловых балемнитов. М., Изд-во МГУ, 1969.
- Павлюк М.И. Особенности тектоники Центрального Причерноморья. Автореферат канд.дис. Львов, 1974.
- Пастернак С.І. Біостратиграфія крейдових відкладів Волино-Подільської плити. Київ, Ізд-во АН УССР, 1959.
- Пастернак С.І., Гаврилишин В.І. Середній альб на Волино-Подільській плиті. - ДАН УССР, 1964, № 7.
- Пастернак С.І., Сеньковский Ю.Н., Гаврилишин В.І. Стратиграфия альба и сеномана Волинь-Подольской плиты. - Палеонтол. сб.Львовск.ун-та, 1966, вип.1, № 3.
- Пастернак С.І., Гаврилишин В.І., Гинда В.А. та ін. Стратиграфія і фауна крейдових відкладів заходу України. Київ, "Наукова думка", 1968.
- Пастернак С.І., Сеньковский Ю.М. Опис типових розрізів. - В кн.: Пастернак С.І., Гаврилишин В.І., Гинда В.А. та ін. Стратиграфія і фауна крейдових відкладів заходу України. Київ, "Наукова думка". 1968.
- Пастернак С.І., Гаврилишин В.І., Сеньковский Ю.М. Альбські відклади на західному Поліссі. - ДАН УРСР, 1968, сер.Б, № II.
- Пастернак С.І., Сеньковский Ю.М., Гаврилишин В.І. Літолого-палеогеографічна карта альбу Волинь-Поділля і суміжних територій. - ДАН УРСР, 1970, сер.Б, № 6.
- Пастернак С.І., Гаврилишин В.І. Палеогеография предгорного прогиба Украинских Карпат в позднемеловую эпоху. - Acta Geol. Acad. Scienc. Hung., 1971, т.15, Budapest.
- Пастернак С.І., Сеньковский Ю.Н., Гаврилишин В.І. Литолого-палеогеографические карты платформенной части западных областей УССР в неокомский, альбский и сеноманский века мелового периода. - В кн.: Рег.и-иссл.работ ИГГИ АН УССР, выполненных в 1968-1969 гг. Киев, "Наукова думка", 1971.
- Перес Ф.С. Новые данные по литологии верхнемеловых отложений Молдавской ССР. - ДАН СССР, 1968, т.179, № 4.
- Перес Ф.С. Литология и условия образования верхнемеловых отложений. - В кн.: Бургеля Н.К. и др. Литология мезозойских отложений Днепровско-Прутского междуречья. Ред.-изд.отд. АН МССР, Кишинев, 1969.
- Перес Ф.С. Минералого-литологическая характеристика и генетические особенности верхнемеловых песчано-алевритовых пород Днестровско-Прутского междуречья. - В кн.: Петрография осадочных, осадочно-эфузивных и метаморфических образований Молдавской ССР. Ред.-изд.отд. АН МССР, Кишинев, 1970.
- Перозио Г.Н. Эпигенетическая зональность в терригенных породах мезозоя в центральной части Западно-Сибирской низменности. - ДАН СССР, 1960, т.135, № 5.
- Петров В.П. Основы учения о древних корах выветривания. М., "Наука", 1967.
- Петрова М.А. Об источниках свободного кремнезема в вулканических областях. - Труды Геол.-разв. ин-та им. С.Орджоникидзе, 1958, вып.2.
- Піменова Н. Глауконітові родовища в роботі пр. Калюса-Студенції на Поділлі. - В кн.: Корисні копалини України. Київ, Ізд-во Всеукр. АН, 1934.
- Шлахотный Л.Г. и др. Меловой вулканализм Равнинного Крыма. - Бюл. МОИШ 1971, № 4.
- Шлахотный Л.Г. и др. Особенности строения тарханкутской свиты в Равнинном Крыму и перспективы ее нефтегазоносности. - В кн.: Закономерности образования и размещения промышленных месторождений нефти и газа. Киев, "Наукова думка", 1975.
- Плюснина И.И., Малеев М.Н., Ефимова Г.А. Исследование скрытокристаллических разновидностей кремнезема методом ИК-спектроскопии. - Изв.АН СССР, сер.геол., 1970, № 9.
- Плюснина И.И., Левитас М.А. Исследование скелетных остатков организмов с кремневой функцией методом инфракрасной спектроскопии. - Третье совещ. по физ.метод. исслед. осад.пород. Тезисы докладов. Александров, 1973.
- Половинкина Ю.Ир., Ковлев Г.А. О природе пеликанита. - Міц.соб.Львовск. геол.об-ва, Львов, Ізд-во Львовск. геол. об-ва, 1949.
- Пустовалов Л.В. Петрография осадочных пород, ч.І, П. М., Гостполтехиздат, 1940.
- Радкевич Г.А. О меловых отложениях Подольской губернии. - Зап.Киевск. об-ва ест., 1891, т.П, вып.2.

Різун Б.П., Сеньковський Ю.М. До вивчення формаций осадочного чохла південно-західної окраїни Східно-Європейської платформи. - ДАН УРСР, 1971, сер.Б, № 1.

Рицун М.Б. Постседиментационные преобразования в породах Предкарпатья. - Междунар. геол. конгресс, XXXI сессия, Доклады советских геологов, М., 1968.

Рожкова Е., Воронков Б. Очерк месторождений трепела и диатомита СССР. - Труды н.-иссл.ин-та геол. и мин., вып.8. Гос.н.-тех.горно-геол.-нефт.изд-во, 1934.

Росюк Я.Т., Сеньковский Ю.Н., Федущак Д.М. О целестине из каменноугольных и меловых отложений Волынь-Подольской плиты. - Мин.сб. Львовск.геол.об-ва, 1963, № 17.

Руди І.І. Черновицкий трепел как сырье для регенерации трансформаторного масла. - Уч. зап. т.ХХІУ, сер.геол., вып.второй. Черновцы, Изд-во Черновицкого гос.ун-та, 1959.

Русько Ю.А. Некоторые черты морфологии и структура метаколлоидных образований хальцидоидов из меловых отложений Волыни. - Мин.сб.Львовск.ун-та, 1954, № 8.

Савченко Н.А., Флоринская В.А. Спектры отражения и пропускания различных модификаций кремнезема в области длин волн 7-24 мкм. - ДАН СССР, 1956, т.109, 6.

Сазонова И.Г. Stratigraphia нижнего мела Карпато-Балканской геосинклинали и Русской платформы. - Bull. du VI Congre's de l' Association geologique Carpatho-Balkanique, Stratigraphic, 1973, vol. 1, fasc. 1, Warszawa.

Самарская Е.В. Эволюция осадочных образований нижнего мела Равнинного Крима. Автореф.канд.дис. Львов, 1973.

Самойлов Я.В., Рожкова Е.В. Отложения кремнезема органического происхождения. - Труды Ин-та прикладной минералогии и металлургии, 1925, вып.18.

Сандлер Я.М., Сень А.П. Коллекторские свойства юрских отложений Предкарпатского прогиба и прилегающей части платформы. - В кн.: Коллекторы нефтегазоносных районов Украины. Киев, "Наукова думка", 1967.

Свінко Й.М. Про крем'яні утворення з туровських відкладів околиць Кременя на Поділлі. - ДАН УРСР, 1966, № 4.

Семенов В.П., Селезнев В.Н. К природе трепелов верхнего мела Чернианского карьера бассейна р. Оскола по данным электронно-микроскопических исследований методом самооттененных угольных реплик. - Труды Воронежск. ун-та, т.86. Изд-во Воронежск. ун-та, 1972.

Сеньковський Ю.М. Ценкі замасковані текстири сеноманських порід східної частини Поділля. - Геол. журн. АН УРСР, 1961а, т.21, вип.3.

Сеньковський Ю.М. Про α -кристобаліт з сеноманських порід Середнього Придністров'я. - ДАН УРСР, 1961б, № 9.

Сеньковський Ю.М. По літології сеноманських відкладів Середнього Придністров'я. - В кн.: Матеріали з геол. та геохімії корисних копалин України. Київ, Вид-во АН УРСР, 1962а.

Сеньковський Ю.М. Про походження сеноманського пластового кременю на Придністров'ї. - ДАН УРСР, 1962б, № II.

Сеньковський Ю.Н., Йориш З.І. К минералогии сеноманских трепелов Приднестровья. - Изв. АН СССР, сер.геол., 1962в, № 9.

Сеньковський Ю.Н. К генезису трепелов верхнего мела юго-западной окраины Русской платформы. - ДАН СССР, 1963а, т.151, № I.

Сеньковський Ю.М. Літологія верхньокрейдових відкладів Середнього Придністров'я. - Київ, Вид-во АН УРСР, 1963б.

Сеньковський Ю.М. По палеосекологічному вивчення сеноману Придністров'я. - ДАН УРСР, 1964а, № 6.

Сеньковський Ю.Н. О гипергенетичних процессах в меловых отложениях юго-западной окраины Русской платформы. - В кн.: Материалы к совещ. по геохимии гипергенеза. Тезисы докладов. Минск, 1964б.

Сеньковський Ю.М. Літологічні особливості верхньокрейдових відкладів північно-західної частини Покутсько-Буковинського поперечного підняття. - В кн.: Питання нафтогазоносності. Київ, "Наукова думка", 1964а.

Сеньковський Ю.М. До літологічно-генетичного вивчення силіцитів верхньої крейди Придністров'я. - ДАН УРСР, 1965, 12.

Сеньковський Ю.Н., Федущак М.Ю. Об окремнении устричных банок *Sugya conica* (Sow) в верхнемеловых отложениях Подолии. - Палеонт. сб., т.2, в.1. Изд-во Львовск. гос.ун-та, 1965.

Сеньковський Ю.Н. Некоторые вопросы фоссилизации скелетных остатков каменистых губок мела Болгалии и Предкарпатья. - Палеонт. сб., № 4, вып.2, Изд-во Львовск. ун-та, 1967а.

Сеньковський Ю.М. Генетичні типи силіцитів крейди заходу України. - ДАН УРСР, 1967б, сер.Б, № 9.

Сеньковський Ю.М. Головні типи порід. - В кн.: С.І.Пастернак, В.І.Гавриличин, В.А.Гинда та ін. Стратиграфія і фауна крейдових відкладів заходу України. Київ, "Наукова думка", 1968.

Сеньковський Ю.Н., Ризун Б.П. Поперечная тектоническая зональность Волынь-Подольского окончания Восточно-Европейской платформы. - Геология и геохимия горючих ископаемых, 1969, 21.

Сеньковский Ю.Н. О минералогической природе кристобалита из осадочных пород запада Украины и Молдавии. - В кн.: Материалы по минералогии, петро-графии и геохимии осадочных пород и руд, сер. мин., петрограф. и геохимии, вып. I. Киев, "Наукова думка", 1971.

Сеньковский Ю.М., Шуменко С.І. Електронномікроскопічне дослідження верхньокрейдових трепелів Ямпільського Придністров'я. - ДАН УРСР, 1972, № 3.

Сеньковський Ю.М. Електронномікроскопічні дослідження метасоматичних силіцитів з бактеріальним типом реїлікової поверхні з відкладів крейди за-ходу України. - ДАН УССР, 1972в, сер. Б, № 12.

Сеньковський Ю.М. Силицити крейди південно-західного схилу Східно-Європейської платформи. Київ, "Наукова думка", 1973а.

Сеньковский Ю.Н. Кремнистое сырье юго-западного склона Украинского щита (трепели, опоки, кремни и др.). - В кн.: Осадочные и осадочно-вулканоген-ные формации Украины и связанные с ними полезные ископаемые. Тезисы докла-дов 1-го Украинского литологического совещания. Киев, "Наукова думка", 1973б.

Сеньковський Ю.М. Інфрачервоні спектри аутигенного кремнезему. - Гео-логія і геохімія горючих копалин, № 35, Київ, "Наукова думка", 1973в.

Сеньковский Ю.Н. Конкремионные минеральные образования глауконито-меловой формации юго-запада Восточно-Европейской платформы. - В кн.: Конкре-ции и конкреционный анализ. Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции. Харьков, Изд-во Харьковск.ун-та, 1973 г.

Сеньковский Ю.И. Особенности вещественного состава отложений среднего альба юго-запада Восточно-Европейской платформы. - Мат. по мин., петрогр. и геохимии осад. пород и руд, вып.2, Киев, "Наукова думка", 1974а.

Сеньковский Ю.Н. Осадочные формации мела. - В кн.: Прогноз месторожде-ний полезных ископаемых в осадочных формациях Украины. Киев, "Наукова дум-ка", 1974б.

Сеньковский Ю.Н. Исследование аутигенного низкогемпературного кристо-балита из меловых пород Предкарпатского прогиба и прилегающих районов Вос-точно-Европейской платформы. - В кн.: Материалы X конгресса Карпато-Балкан-ской геологической ассоциации, секция II, Седиментология, Братислава, 1975а.

Сеньковский Ю.Н. Литология силицитов мезо-кайнозоя юго-запада Восточ-но-Европейской платформы. Автореф.докт.дис. Киев, 1975б.

Сеньковский Ю.Н. Использование комплекса некоторых физических мето-дов для выяснения генезиса силицитов. - В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М., "Наука", 1975в.

Стражов Н.М. Основы исторической геологии, ч. I и П. Госгеолиздат, М.-Л., 1948.

Стражов Н.М., Логвиненко Е.В. О стадиях осадочного породообразования и их наименовании. - ДАН СССР, 1959, т.125, № 2.

Стражов Н.М. Основы теории литогенеза, т. I, П. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Стражов Н.М. Бурение на дне океанов и его значение для познания после-рифейского литогенеза - Литология и полезные ископаемые, 1971, № 5.

Стражов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Гос-геолтехиздат, 1963.

Стрельникова Н.И. Диатомеи позднего мела. М., "Недра", 1974.

Тейс Р.В., Найдин Л.П. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органсевенных карбонатов. М., "Наука", 1973.

Теодорович Г.И. Литология карбонатных пород палеозоя Урало-Волжской области. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1950.

Теодорович Г.И. Особенности изучения кремнистых пород. - В кн.: Мето-ды изучения осадочных пород, т. II. М., Госгеолтехиздат, 1957.

Ткачук Л.Г. О литологическом составе пород менилитовой серии Совет-ских Карпат. - Научн. зап. Львовск. политехн. ин-та, вып. 28, серия нефт., 1955, № 5.

Ткачук Л.Г. Сеньковский Ю.М., Іванніков О.В. Нові дані з літології крейдових відкладів району Канівських дислокацій. - Геол. журн. АН УРСР, 1964, т. 24, вип. 5.

Ткачук Л.Г., Сеньковский Ю.Н., Ризун Б.П. О цефестине в меловых отло-жениях западных областей Украины. - Геол. журн., 1969, т. 29, вып. 5.

Ткачук Л.Г., Жовинский Е.Я. Петрографія домезозойських осадочних порід Поділля. Київ, "Наукова думка", 1972.

Трестяня Г.Н. Характеристика позднемеловых губок Среднего Приднестровья. - В кн.: Палеонтология и стратиграфия мезокайнозоя южной окраины Русской платформы. Кипшинев, "Штилинца", 1973.

Федущак М.Ю. Умови утворення екзотичних конгломератів воротищенської серії Прикарпаття. Київ, Вид-во АН УРСР, 1963.

Фербердж Р.У. Фазы диагенеза и аутигенное минералообразование. - В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., "Мир", 1971.

Хворова И.В. Кремненакопление в геосинклинальных областях прошлого. - В кн.: Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого, т. I. Осадкообразование. - Труды Геол.ин-та АН СССР, вып.195. М., "Наука", 1968.

- Хворова И.В., Дмитрик А.Л. Электронно-микроскопическое изучение кремнистых пород и вопросы их постседиментационного формирования. - Литология и полезные ископаемые, 1969, № 1.
 Хворова И.В., Дмитрик А.Л. Микроструктуры кремнистых пород. - Труды Геол.ин-та АН СССР, вып.246. М., "Наука", 1972.
 Хорн Р. Морская химия. М., "Мир", 1972.
 Цихоцкая Н.Н. Литогенез платформенных песчаников палеогена Украины. Автореф. канд.дис. Киев, 1971.
 Челидзе Д.Г. Силикаты Западной Грузии (Кутаисский, Чиатурский и Чхали-Аджаметский районы). Автореф. канд.дис. Тбилиси, "Мецниереба", 1967.
 Челидзе Д.Г. Вопросы номенклатуры некоторых кремнистых пород. - Сообщ. АН ГрузССР, 1978, т.72, № 3.
 Чернякова З.А. Сеноманские трепелы Бессарабии. - Сов.геол., 1961, № 3.
 Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
 Шайнок А.И. О псевдоморфозах кварцина и некоторых геохимических процессах в продуктивной толще Роздольского месторождения серы. - Геология и геохимия месторождений твердых горючих ископаемых. Киев, Изд-во АН УССР, 1965.
 Швецов М.С. Петрография осадочных пород. М., Госгеолтехиздат, 1958.
 Шуменко С.И. Литология и породообразующие организмы (кокколитофиды) верхнемеловых отложений востока Украины и области Курской магнитной аномалии. Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1971.
 Эйталь В. Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962.
 Яновская Г.А. и др. Схема стратиграфии меловых отложений. - В кн.: Региональная стратиграфия Молдавской ССР. Кишинев, Изд-во АН МССР, 1968.
 Ясинская А.А., Сеньковский Ю.Н. Барит из верхнемеловых отложений Среднего Приднестровья. - Мин.сб.Львовск.геол.об-ва, № 15. Львов, 1961.
 Banner F.T. *Pithonella ovalis* from the early Senonian of England. - *Micropaleontology*, 1972, vol. 18, N.3. New York.
 Braitsch O. Über die natürlichen Faser und Aggregationstypen beim SiO_2 , ihre Verwachsungsformen, Richtungs-statistik und Doppelbrechung. - Heidelberg. Beitr. Min. Petr., 1957, Bd.5, H. 4, Springer Verlag, Berlin.
 Bramlette M.N. The Monterey formation of California and the origin of its siliceous rocks. - U.S.GeoL.Surv., 1946, Prof.Paper, N 212, New York.
 Brotzen F. Faziesveränderung in der Oberkreide Schwedens. - Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss., Reihe A, Geol.Paläont. Bd.11, H.6, Akademie Verlag, Berlin, 1966.
 Buerger M.J. The silica framework crystals and their stability fields. - Zeitschr. Kristal., 1935, Bd.90, H. 2, Frankfurt.
 Buerger M.J. The stuffed derivatives of the silica structures. - Amer. Min., 1954, vol. 39, N 7-8, Washington.
 Buurman P., van der Plas L. The genesis of Belgian and Dutch flints and cherts. - Geol. en Mijnbouw, 1971, 50, N 1, Leiden.
 Calvert S.E. Composition and Origin of North Atlantic Deep Sea Cherts. - Contr. Mineral. and Petrol., 1971, 33, Springer-Verlag, Berlin-- Heidelberg.
 Carr R.M., Fyfe W.S. Some observations on the crystallization of amorphous silica. - Amer. Min., 1958, vol. 43, Washington.
 Cayeux L. Contribution à l'étude micrographique des terrains sédimentaires. - Mem. Soc. Geol. Nord., 1897, Lille.
 Cayeux L. Les roches sédimentaires de France. Roches siliceuses. Méth. l'explic. Carte Géol. Dét., Paris, 1929.
 Cieślinski S., Wyrwicka K. Kreda obszaru Lubelskiego. - Przewodnik XLII zjezdu PTG, Warszawa, 1970.
 Colom G. Jurassic-Cretaceous pelagic sediments of the western Mediterranean zone and the Atlantic area. - *Micropaleontology*, 1955, vol. 1, N 2, New York.
 Correns C.V. Die Sedimentgesteine. - In: Barth T.F.W. Correns C.V., Escola F. Die Entstehung der Gesteine, Berlin, Springer Verlag, 1939.
 Degens E.T., Epstein S. Relationship between $\text{^{18}O/^{16}O}$ in coexisting carbonates, cherts and diatomites. - Am. Assoc.Petrol.Bull., 1962, 46, Oklahoma.
 Drewry G.E., Ramsay A.T.S., Smith A.G. Climatically controlled sediments, the geomagnetic field and trade wind belts in phanerozoic time. - Journ. of Geol., 1974, vol. 82, N 5, Chicago.
 Fell H.B. Cretaceous and Tertiary surface currents of the oceans. - Ann.Rev.Oceanogr. Mar. Biol., 1967, vol. 5, Berlin, New York.
 Flörke O.W. Zur Frage des "Hoch"-Cristobalit in Opalen, Bentoniten und Glasern. - Neues Jahrbuch Min., 1955, H.10, Stuttgart.
 Flörke O.W. Untersuchungen an amorphen und mikrokristallinen SiO_2 . - Chemie der Erde, 1962, Bd. 22, Jena.
 Garavagli C.L. Ordine e disordine negli opali. - Atti Soc.Sci.nat., 1964, N 71, Milano.
 Garlick G.D. The stable isotopes of oxygen. - Handbook of Geochemistry, 1969, vol. 11/1, Springer-Verlag, New York.
 Gigout M., Estéoule J., Estéoule-Choux J., Raepplus L. Les faciès argilo-siliceux du Senonien de Touraine. - Bull. Bureau et Rich. Geol. et Minères, 1969, Ser. 2, Sect. 1, N 3. Paris.

- Greenwood R. Cristobalite: its relationship to chert formation in selected samples from the Deep Sea Drilling Project. - *Journ. Sediment. Petrol.*, 1973, vol. 43, N 3, Tulsa, Oklahoma.
- Harspiniske-Depciuch M. Petrografia osadów kredy Górnego w północno-wschodniej części Niżu Polskiego. - Materiały do petrografii Polski, 1972, Inst. geol. Biul. N 261, Warszawa.
- Herman M., Borza K. Lithologischen studium von Kiesel-sedimenten der Westkarpaten. - *Geol. zbor. Geologica Carpathica*, 1970, t. XXI, N 2, Bratislava.
- Henderson J.H., Jackson M.L., Syers J.K., Clayton R.N., Rex R.W. Cristobalite authigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites. - *Clays & Clay Minerals*, 1971, vol. 19, N 4, London.
- Jaskiwicki M. Die Oberkreide in Nordpolen. - Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss., Reihe A. Geol. Paläont. Akademie Verlag, Bd. 11, H. 6, Berlin.
- Jones J.B., Segnit E.R., Nickson N.M. Differential thermal and X-ray analysis of opal. - *Nature*, 1963, vol. 198, N 1191, London.
- Jones J.B., Sanders J.V., Segnit E.R. Structure of opal. - *Nature*, 1964, vol. 204, N 4962, London.
- Jones J.B., Segnit E.R. The Nature of Opal. I. Nomenclature and constituent Phases. - *Journ. geol. Soc. Australia*, 1971, vol. 18, N 1, Sydney.
- Jones J.B., Segnit E.R. Genesis of Cristobalite and Tridymite at low temperatures. - *Journ. geol. Soc. Australia*, 1972, vol. 18, Pt. 4, Sydney.
- Karczmar K., Popiel J.S. Wstępne badania nad florą górnokredową Roztocza. - Annales universit. Mariae Curie-Skłodowska, 1966, vol. XXI, N 12, Sectio B, Lublin.
- Kennedy W.J., Juignet P. Carbonate banks and slump in the Upper Cretaceous (Upper Turonian-Santonian) of Haute Normandie, France. - *Sedimentology*, 1974, vol. 21, N 1, Leyden.
- Kokoszynska B. O faunie, wyksztalceniu facjalnym i stratygrafii ceno- manu Podolu. - Sprawozd. Polsk. Inst. Geol., 1931, t. 6, z. 3, Warszawa.
- Krauskopf K. Dissolution and precipitation of silica at low temperature. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1956, vol. 12, N 1/2, Oxford, New York.
- Krauskopf K. The geochemistry of silica in sedimentary environments. - Silica in sediments. Sympos. Soc. Econ. Paleont. Mineral., Spec. Publ., 1959, N 7, Tulsa, Oklahoma.
- Krzywoblocka-Leurow R., Ruszkiewicz M. Wyniki badań wybranych skał węglanowych i krzemionkowych metodami mikroskopii elektronowej. - *Przeg. geol.*, 1974, N 4, Warszawa.
- Langer K., Flörke O.W. Near infrared absorption spectra (4000-9000 cm⁻¹) of opals and the role of "water" in these SiO₂ n H₂O minerals. - *Fortsch. Miner.*, 1974, Bd. 52, N 1, Stuttgart.
- Le Laurent E., Scheere J. Les silicites: Evolution de la silice. - *Bull. Soc. belge Geol., Paleont., Hydrol.*, 1971, vol. 80, fasc. 3-4. Bruxelles.
- Le Claire L. Late cretaceous and cenozoic pelagic de deposits - paleo-environment and paleoceanography of the Central Western Indian ocean. - Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. U.S., Govt. Printing Office, Washington, 1974, vol. XXV.
- Lemaitre H. Observations sur les silex de la falaise de Vacques (Seine Maritime). - *Bull. Soc. linn. Normandie*, 1965, vol. 6.
- Levin J., Ott E. The crystallinity of opals and the existence of high temperature cristobalite at room temperature. - *Amer. chem. journ.*, 1932, N 54.
- Levin J., Otto E. X-ray study of opals, silica, glass and silice gel. - *Zeitschr. Krist.*, 1933, Bd. 81.
- Lippincott E.R., Van Valkenburg A., Weir C.E., Bunting E.N. Infrared studies on polymorphs of silicon dioxide and germanium dioxide. *Journ. Research Nat. Bur. Stand.*, 1958, vol. 61, N 61, Washington.
- Lyon R.I. Infrared confirmation of 6-fold coordination of silicon in stishovite. - *Nature*, 1962, vol. 196, N 4861, London.
- Madsen B.M. Origin of spongy cherts. - *Journ. Res. U.S. Geol. Surv.*, 1974, vol. 2, N 6, New York.
- Matter A. Burial diagenesis of pelitic and carbonate deepsea sediments from the Arabian Sea. - Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. U.S., Govt. Printing Office, Washington, 1974, vol. XXXIII.
- Millot G. *Géologie des Argiles (Alternations, sedimentologie, géochimie)*. Paris, Masson et Cie, 1964.
- Ming-Shang-Sung. Tridymite in some opals of New Mexico. - *Amer. Min.*, 1962, vol. 47, Washington.
- Mizutani S. Transformation of silica under hydrothermal conditions. - *Journ. Earth Sci., Nagoya Univ.*, 1966, v. 14, Nagoya.
- Mizutani S. Kinetic aspects of diagenesis of silica in sediments. - *Journ. of Earth Scien.* Nagoya University, 1967, vol. 15, N 2, Nagoya.
- Mizutani S. Silica minerals in the early stage of diagenesis. - *Sedimentology*, 1970, N 15, Leyden.
- Moenke H. Spektralanalyse von Mineralien und Gesteinen, Leipzig, Akad. Verlag, 1962.

- Moenke H. Mineral spekten, I-II, Berlin Akad.Verlag, 1962-1966.
- Pimm A.C., Garrison R.E., Boyce R.E. Sedimentology synthesis: lithology, chemistry and physical properties of sediments in the northwestern Pacific Ocean. - Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. U.S., Govt. Printing Office, Washington, 1971, vol.VI.
- Plyusnina I.I. Infrared spectroscopy. - Initial Reports of the Deep See Drilling Project, U.S., Govt. Printing Office, Washington, 1971, vol.VI.
- Pożaryska K. Zagadnienia sedymentologiczne górnego mastrychtu i danu okolic Puław. - Państw. Inst. Geol., Biul. 81, Warszawa, 1952.
- Pożaryska K. Die höhere Oberkreide in Polen (eusser Karpaten), Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss., Reihe A, Bd. 11, H.6, Akademie Verlag, Berlin, 1966.
- Pożaryski W. Odwspniione utwory kredowe na północno-wschodnim przedpolu gór Świętokrzyskich, Państ. - Inst. Geol., Biul. 75, Warszawa, 1951.
- Pożaryski W. Atlas geologiczny Polski. Zagadnienia stratygraficzno-facialne, z. 10. Kreda 1 : 3000000, Warszawa, Inst. Geologiczny, 1962.
- Reid R.E.H. Late Cretaceous climatic trends, faunas and hydrography in Britain and Ireland. - Geol. Magazine, 1975, vol.113, N 2, Cambridge.
- Remy H. Lehrbuch der Anorganischen Chemie, B.I. Leipzig, 1960.
- Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. - Geochim. et cosmochim. acta, 1970, vol. 34, Oxford, New York.
- Savu H. Considerations concernant les relations stratigraphiques et la petrologie des ophiolites mésozoïques de Romenia. - Annual comitet, de stat. geol., 1968, vol. XXXVI, Bucuresti.
- Schwarzbach M. Das Klima der Vorzeit, Stuttgart, F. Enke Verlag, 1961.
- Siffert B., Wey R. Etude quantitative de la transformation de la silice amorphe en quarz entre 250° et 350°C en présence de bases alcalines. - Silicates Ind., 1967, N 32, Bruxelles.
- Slansky M. Contribution à l'étude géologique du bassin sédimentaire cétier du Dahomey et du Togo. - Thèse sci. Nancy, 1959.
- Sujkowski Z. Petrografia kredы Polski. - Sprawozd. Polsk. Inst. Geol., 1931, t. 6, z. 3, Warszawa.
- Sujkowski Z. Serje szypockie na Huculszczyznie. - Prace Państ. Inst. Geol., 1938, t. VIII, z. I, Warszawa.
- Swineford A., Franks P.C. Opal in the Ogallala Formation in Kansas. - Silica in Sediments. Sympos. Soc. Econ. Paleont. Mineral., Spec. publ., 1959, N 7, Tulsa, Oklahoma.
- Szelągowska-Skrzypczak E. O występowaniu gez odwspnionych w rejone Piotrkowa Lubelskiego. - Przegląd geologiczny, 1969, N 10, Warszawa.
- Tarr W.A. The origin of chert and flint. - Missouri Univ. Studies, 1926, vol. 1, N 2, St. Louis.
- Turnau-Morawska M. Uwagi dotyczące terminu "czert", - Przegl. geol., 1960, N 2, Warszawa.
- Weir A.H., Catt J.A. The mineralogy of some Upper Chal samples from the Arundel area, Sussex. - Clay Miner., Bull., 1965, N 6, Oxford.
- Wyrwicka K. Utwory kredowe okolic Chełma. - Przewodnik XLII zjazdu PTG, Warszawa, 1970.
- Zuk W. Spektrometria mas jako metoda badań naukowych. - Przegląd geol., 1973, N 5, Warszawa.

СОДЕРЖАНИЕ

Прелисловие	3
Кремненакопление в морях позднего мезозоя	5
Кремненакопление в мелу на территории Европы	5
Источники кремнезема для формирования кремнистых осадков	10
О связи меловых морей Европы с динамической системой Мирового океана	13
Области кремненакопления в морских платформенных бассейнах раннего и позднего мела	17
Формационный анализ кремнистых толщ	35
Глауконит-меловая формация мезозоя	35
Олковая подформация	37
Кремнисто-меловая подформация	46
Мергельно-гезовая подформация	53
Терригенно-карбонатная формация кайнозоя	55
Терригенно-известняковая подформация	55
Диагенетическое преобразование скелетных остатков кремнеорганизмов и вопросы формирования литологических типов силицитов	59
Аутигенные метастабильные минералы кремнезема и их значение для изучения отдельных проблем литогенеза	67
Физико-минералогические исследования метастабильных форм осадочного кремнезема	67
Лифрактометрические исследования	67
Спектроскопические исследования (метод ИК-спектрофотометрии)	72
Дериватографические исследования	82
Использование некоторых физических методов исследования для выяснения генетической природы осадочного кремнезема	84
Трансформация аутигенных минералов кремнезема в осадочных формациях	87
Минералы кремнезема как индикаторы зоны катагенеза	87
Продуктивные горизонты кремнистого сырья. Химический состав основных типов силицитов Приднестровского и Росточского силикатно-носных районов	94
Заключение	101
Литература	116
	118

Юрий Николаевич Сеньковский

ЛИТОГЕНЕЗ КРЕМНИСТЫХ ТОЛЩ
ЮГО-ЗАПАДА СССР

Печатается по постановлению ученого совета
Института геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР

Редактор Р.И.Бычкова
Художественный редактор И.П.Савицкая
Оформление художника В.И.Дубовского
Технический редактор И.М.Баялдиева
Корректор А.Ф.Науменко

Информ. бланк № 965

БФ 00693. Подписано к печати 25.II 1977 г. Формат 70x108 1/16. Бумага офс. № 2. Усл. печ. л. 11,55. Учетно-изд. л. 10,69. Тираж 550. Изд. 416.
Зак. 7-295 Цена 1 руб. 8 коп.

Издательство "Наукова думка". 252601, Киев-4, ГСП, ул. Репина, 3.
Киевская типография научной книги республиканского производственного объединения "Полиграфкнига" Госкомиздата УССР. 252004, Киев-4, ул. Репина, 4.

2049

1 руб. 8 коп.

«НАУКОВА ДУМКА»