

УДК 549.67:552.5

ЦЕОЛІТИ В ОСАДОВИХ ТА ОСАДОВО-ВУЛКАНОГЕННИХ ПОКЛАДАХ УКРАЇНИ

С. Шуменко

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Наведено результати вивчення цеолітів з осадових та вулканогенно-осадових покладів України. У вулканогенно-осадових породах утворення цеолітів (клинотилоліт, морденіт) пов'язане з пірокластичним матеріалом. Виділено три морфологічних модифікації таких цеолітів. Цеоліти в осадових породах представлені виключно клинотилолітоподібним різновидом. Подано рекомендації з використання цеолітів у народному господарстві України.

Ключові слова: цеоліти, клинотилоліт, морденіт, пірокластичний матеріал, осадові породи, Україна.

Тривалий час мінерали групи цеолітів вивчали головно з жильних або гніздових утворень гідротермального походження. В усіх музеях експонують ефектні друзи, кристали в яких мають розміри від міліметрів до декількох сантиметрів. Знахідки таких “макрокристалів” досить рідкісні. В Україні, мабуть, найвідомішим місцем знаходження цеолітів різноманітних видів (гейландит, десмін, натроліт та ін.) є вулканічна група Кара-Даг у Східному Криму.

Раніше цеоліти вважали мінералогічним раритетом, який не має ніякого практичного значення.

З перших же повоєнних років у колишньому СРСР виявлено численні знахідки мікрокристалів цеолітів в осадових породах різного віку [1–5 та ін.]. У ті роки діагностика цеолітів ґрунтувалася винятково на оптичних даних та хімічних аналізах, що і призвело до поширення помилки: усі ці знахідки зачисляли до морденіту. Лише в Німеччині у крейдових відкладах Х. Шьонер [6] за допомогою рентгенівського аналізу діагностував гейландит. Виконаний нами рентгенівський аналіз низки зразків осадових цеолітів України дав змогу діагностувати їх як різновид гейландиту зі збільшеним вмістом SiO_2 [7]. Подальше вивчення осадових цеолітів крейди та кайнозою як в Україні, так і за її межами не підтвердило жодної знахідки морденіту (у тім числі у зразках Г. І. Бушинського) і, навпаки, виявило поширення цеолітів гейландитової групи. Так з'ясовано новий тип цеолітової мінералізації в осадових породах без пірокластичного та гідротермального впливу.

У 1960 р. Ф. Мамтону [8], а також Б. Марсону і Л. Сенду [9] вдалося виявити у туфогенних відкладах Каліфорнії та Патагонії поширений різновид гейландиту – клинотилоліт, який колись також помилково діагностували як морденіт. Це був третій найбагатший тип цеолітової мінералізації, який пізніше досліджено в Україні, на Кавказі та в інших регіонах. Не беручи до уваги першого (гідротермального) типу, який не має промислового значення, характеризуємо два останніх.

Цеоліти в осадово-вулканогенних породах України мають найвищі концентрації (до 90 %) і тому становлять найбільший промисловий інтерес. Це новий тип сировини, який останніми десятиріччями інтенсивно видобувають у США, Японії, Угорщині та інших країнах, однак недостатньо в Україні, хоча чорнобильська катастрофа була поштовхом до такого видобутку. Останнім часом синтетичні цеоліти набули популярності як “молекулярні сита”, за допомогою яких можна тонко розділяти речовини, особливо в газових та водних сумішах. Завдяки цьому їх широко застосовують для очищення повітря промислових підприємств (зокрема металургійних та хімічних заводів), природних вод і промислових стоків, у тім числі від радіоактивних ізотопів (наприклад стронцію) тощо [10].

Природні цеоліти за багатьма параметрами не уступають штучним, однак коштують значно дешевше. Передусім це стосується вулканогенно-осадового типу цеолітів. Генетично вони пов’язані з цеолітизацією пірокластичних утворень (вулканічного скла), особливо в лужному середовищі. До цього типу належать родовища Закарпаття (кліноптилоліту – Крайникове, Сокирниця, морденіту – Ліпча) та деякі Криму. Механізм цеолітизації пірокластичного матеріалу детально ще не вивчений. Електронно-мікроскопічними дослідженнями доведено, що є три головні морфологічні модифікації цеолітів. Перша найпоширеніша – це тонкозернисті маси, в яких не вдається виявити кристали навіть за допомогою електронного мікроскопа, однак рентгенівський аналіз дає змогу точно визначити їхній цеолітовий склад [11, 12].

Другу модифікацію добре розпізнають за допомогою високороздільних трансмісійних електронних мікроскопів. Її названо блоковою, оскільки кристали цеолітів розміром у частки мікрметрів утворюють блоки, в межах яких простежується чітка субпаралельна орієнтація (рис. 1).

Третя модифікація – це добре утворені кристали розміром до кількох мікрметрів, які заповнюють пори у вулканічних туфах і не мають чіткої орієнтації (рис. 2).

Здебільшого родовища вулканогенно-осадового генезису за складом цеолітів наближаються до майже мономінеральних, однак є і значні домішки інших цеолітів, наприклад, кліноптилоліт з морденітом у Сокирниці. Як кліноптилоліт, так і морденіт є висококремнеземистими цеолітами, в яких співвідношення $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ досягає 8,5–10,5. Для них також характерна висока термостабільність: вони не змінюють рентгеноструктурної характеристики в разі короткотривалого (0,5–1,0 год.) нагрівання до 800°C.

Цеоліти з осадових порід, в яких нема пірокластичного матеріалу, представлені лише групою гейландиту-кліноптилоліту, точніше – кліноптилолітоподібним цеолітом. Ніяких ознак наявності морденіту або інших цеолітів, підтверджених рентгенографічно, досі не виявлено. Висновок Г. Ю. Бутузової [13] про поширення кліноптилоліту в осадових породах і сучасних осадах, на нашу думку, передчасний, бо ґрунтується на недостатньому аналітичному матеріалі.

На відміну від першого типу, кристалики цеолітів розміром 0,020–0,001 мм розсіяні в осадових породах, їхня кількість здебільшого не перевищує 2–5 %. Однак у покладах мезозою та кайнозою України вони значно поширені.

Обрис кристаліків цеолітів змінюється від табличчастого до тичкуватого або брускоподібного.

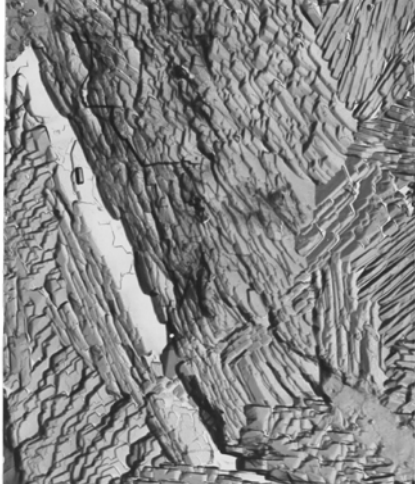


Рис. 1. Блокова цеолітизація вулканічного скла. Кліноптилоліт. Сокирниця. Стереоскан. 7400 \times .



Рис. 2. Невпорядковане заповнювання кристалами кліноптилоліту пор у вулканічному туфі. Крайникове. Стереоскан. 3 000 \times .



Рис. 3. Кристал кліноптилолітоподібного цеоліту з крейдових відкладів району м. Харкова. Вугільна репліка. 13500 \times .

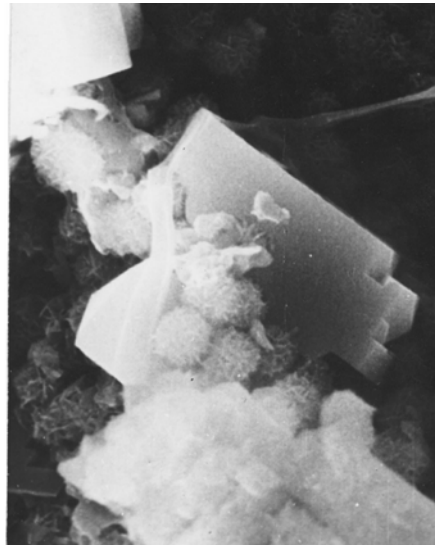


Рис. 4. Кристали гейландитоподібного цеоліту з опал-кристобалітовими лепісферами на них. Кременистий мергель маастрихту. Донбас. Стереоскан. 6550 \times .

Електронна мікроскопія часто виявляє відхилення кристалів від ідіоморфного вигляду, їхнє розщеплення, зростання як поміж собою, так і з іншими мінералами (кварцом, слюдою) (рис. 3). Особливо характерний парагенезис цеолітів з лепісферами (каркасними сферами) опал-тридиміт-кристобалітового складу, причому переважна більшість цих сфер щодо цеолітів утворює пізнішу генерацію, яка наростає на поверхні кристалів (рис. 4). Часто в зразках, що містять цеоліти й лепісфери, простежуються характерні трубчасті пори, заповнені подекуди теж лепісферами – наслідок полімеризації опалу спікул кремнієвих водоростей.

Мономінеральну цеолітову фракцію з осадових порід виділити практично неможливо. У разі аналізу такої фракції визначено, що співвідношення $\text{Si}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ у мінералі досягає 6,86–6,40, тобто наближається до гейландиту. Термофазові випробування засвідчили, що в переважній більшості термостабільність осадових цеолітів досить висока. Вони стають рентгеноаморфними при температурі 650–800°C, тоді як типовий гейландит змінювався уже при 360°C, а кліноптилоліт витримував нагрівання до 800–900°C. Отже, можна вважати, що між цими мінералами є широкий ізоморфізм, тому ми й використовуємо терміни гейландитоподібний або кліноптилолітоподібний, виділяючи перехідність цього мінерального різновиду.

Щодо походження цих цеолітів, то нема жодних підстав пов'язувати їх із замуфльованим пірокластичним матеріалом, як це вважала услід за деякими американськими дослідниками А. Г. Косовська. З огляду на це парагенезис цеолітів та лепісфер із глауконітом не може бути індикатором такого камуфляжу.

Цей тип цеолітів досі не використовують, хоча у Ростовській області (Росія) виконано дослідні роботи, які дали позитивні результати щодо застосування цеолітовмісних осадових порід у сільському господарстві. Завдяки цеолітам, а також парагенетично пов'язаним із ними активним мінералам (опал, кристобаліт, глауконіт) ці породи можна використовувати як домішки до кормів на птахо- і тваринницьких фермах, як дезодорант для підстилок, домішки до добрив, що продовжують їхню ефективність. Завдяки поширенню цеолітовмісних порід та їхній доступності в Україні, а також з огляду на невеликі економічні витрати можна сподіватися, що цю мінеральну сировину використовуватимуть у сільському господарстві нашої країни. Вона також дасть змогу вирішувати екологічні проблеми, пов'язані з забрудненням навколишнього середовища.

1. Бушинский Г. И. Морденит в морских отложениях юры, мела и палеогена // Докл. АН СССР. 1950. Т. 73. № 6.
2. Бушинский Г. И. Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины // Тр. ИГН АН СССР. 1954. С. 5–307.
3. Васильев В. С. Морденит в мезо-кайнозойских отложениях нижнего Поволжья и западного Казахстана // Докл. АН СССР. 1954. Т. 105. № 1.
4. Ренгартен Н. В. Цеолит из группы морденита в верхнемеловых и палеогеновых морских отложениях восточного склона Урала // Докл. АН СССР. 1945. Т. 48. № 8.
5. Шамрай И. А. Литологический очерк палеогеновых отложений в полосе северо-восточный Донбасс, нижний Дон, нижнее Поволжье // Уч. зап. Ростов. ун-та. 1952. Т. 18.

6. *Schöner H.* Über die Verteilung und Neubildung der nichtcarbonatischer Mineralcomponented der Oberkreide ans der Umgebung von Hannover // Beitrüge Mineralog. Petrogr. 1960. № 7.
7. *Шуменко С. И.* Разновидности аутигенного осадочного гейландита в верхемеловых отложениях Украины // Докл. АН СССР. Т. 144. № 6. С. 1347–1350.
8. *Mumton F. A.* Clinoptilolite redefined // Amer. Mineral. 1960. Vol. 45. N 3–4. P. 351–369.
9. *Marson B., Send L.* Clinoptilolite from Patagonia the relationship between clinoptilolite and heulandite // Amer. Mineral. 1960. Vol. 45. N 3–4. P. 341–350.
10. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М., 1976.
11. *Шуменко С. И., Шевченко А. Я., Супрычев В. А.* Электронно-микроскопическое изучение цеолитов из осадочных и вулканогенно-осадочных пород // Литол. и полезн. ископ. 1978. № 3. С. 104–117.
12. *Шуменко С. И., Дёменко Д. П.* К вопросу цеолитизации пирокластического материала // Литол. и полезн. ископ. 1981. № 2. С. 153–155.
13. *Бутузова Г. Ю.* К познанию цеолитов гейландитовой группы. Цеолит из палеогеновых отложений юга СССР // Литол. и полезн. ископ. 1964. № 4. С. 66–69.

**ZEOLITES FROM SEDIMENTARY
AND SEDIMENTARY-VOLCANOGENIC ROCKS OF UKRAINE**

S. Shumenko

V. N. Karazin National University of Kharkiv

In the article the results of study of zeolites from sedimentary and volcanogenic-sedimentary rocks of Ukraine are described. In volcanogenic-sedimentary rocks the formation of zeolites (clinoptilolite, mordenite) has been connected with pyroclastic material. Three morphological modifications of such zeolites have been allocated. Zeolites in sedimentary rocks are submitted extremely by clinoptilolite-like variety. The recommendations for use of zeolites in the national economy of Ukraine have been developed.

Key words: zeolites, clinoptilolite, mordenite, pyroclastic material, sedimentary rocks, Ukraine.

Стаття надійшла до редколегії 3.04.2001