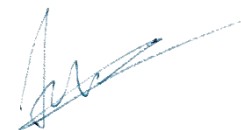


На правах рукописи



Коршунов Дмитрий Михайлович

**Геологическое строение, литолого-минералогические особенности
и условия образования**

**Шулеповского месторождения огнеупорных глин
(центральная часть Европейской России, Рязанская область)**

Специальность:

25.00.06 – Литология

25.00.11 – Геология, поиски и разведка
твёрдых полезных ископаемых, минерагения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова на кафедре геологии, геохимии и экономики полезных ископаемых и в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Геологическом институте Российской Академии Наук в лаборатории седиментологии и геохимии осадочных бассейнов.

Научный руководитель:

Богуславский Михаил Александрович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии, геохимии и экономики полезных ископаемых МГУ им. М.В. Ломоносова.

Научный консультант:

Щепетова Елена Владимировна, кандидат геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией седиментологии и геохимии осадочных бассейнов Геологического института РАН.

Официальные оппоненты:

Савко Аркадий Дмитриевич, доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой исторической геологии и палеонтологии Воронежского Государственного Университета.

Крупская Виктория Валерьевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии Наук.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе»

Защита состоится 26 апреля 2022 года в 14:30 на заседании диссертационного совета Д.002.215.02 при Геологическом институте Российской академии наук.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке геологической литературы Секции Наук о Земле РАН по адресу: Москва, Старомонетный пер., д. 35, ИГЕМ РАН и на сайте <http://ginras.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, в 2-х экземплярах просьба направлять по адресу: 119017, Москва, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Геологический институт РАН, ученому секретарю диссертационного совета Латышевой Ирине Валерьевне (тел. 8(495)969-34-96, e-mail: ioam@mail.ru).

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук

Латышева Ирина Валерьевна

Актуальность темы исследования

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

Каолин – это глинистая горная порода, в составе которой существенно преобладает минерал каолинит ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$), присутствующий в смеси с зёрнами кварца и другими глинистыми минералами. Наиболее часто каолинит синтезируется в корах выветривания за счёт интенсивного гидролиза первичных алюмосодержащих силикатов [Wilson, Jiranek, 1995; Wilson, 2004; Wilson et al., 2006]. Помимо этого, каолинит образуется в гидротермальных системах на завершающих «холодных» стадиях при низких pH [Kitagawa, Köster, 1991; Bristow, 1993]. Каолинит может формироваться в аллювиальных и болотных обстановках при полустойном или застойном режиме в среде с низким показателем pH [Keller, 1953; Keller, 1968; Бортников и др., 2016].

Типичными обстановками образования промышленно-значимых скоплений каолинита являются коры выветривания и зоны аккумуляции продуктов их размытия. Известны гидротермальные месторождения каолинов, а также месторождения сложного генезиса, образованные при участии и гидротермальных процессов, и экзогенных, формирующих коры выветривания. Значительно реже встречаются месторождения аллювиального и болотного происхождения. Модель формирования «болотных» месторождений рассмотрена В.Д. Келлером на примере месторождений штата Миссури (США), а аллювиальных – Н.С. Бортниковым, А.Д. Савко и их коллегами на примере месторождений огнеупорных глин Латненской группы (Воронежская область) [Keller, 1953; Keller, 1968; Бортников и др., 2013; Бортников и др., 2016]. Тем не менее оценить потенциал таких месторождений всё ещё очень сложно, что связано, в первую очередь, с их малым распространением (по сравнению с другими типами месторождений каолинов), а также со специфическими условиями, необходимыми для их образования.

Шулеповское месторождение огнеупорных и тугоплавких (каолинитовых) глин с суммарными запасами около 1.4 млн т расположено в южной части Рязанской области РФ, к юго-западу от поселка Милославское. Оно было открыто во второй половине XX в. в ходе поисково-разведочных работ на строительные материалы [Иевлеев, 1972]. Месторождение представляет собой серию из трёх субгоризонтальных линз, мощностью от 20 см до 8 м, залегающих в глинисто-песчаной толще с неравномерным распределением глинистого

материала. В фондовой литературе, посвященной разведке Шулеповского месторождения [Иевлеев, 1972; Шеховцова, 2018], промышленно значимые линзы пронумерованы сверху вниз, эта же нумерация используется в настоящей работе. Несмотря на ведущуюся разработку, Шулеповское месторождение было слабо изучено в геологическом отношении и до сих пор не было точных данных о времени его образования, минеральном составе линз, особенностях распределения в них химических элементов [Коростелов, 2004; Афолина, Леонов, 2014; Шеховцова, 2019]. Отсутствовали представления о процессах и механизмах, сформировавших промышленные скопления каолиновых глин в данном регионе, и обстановках осадконакопления, существовавших в пределах этой территории.

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

Цель исследования

Основной целью исследования являлось создание модели формирования Шулеповского месторождения на основе детальных данных об условиях залегания и строении каолиновых линз, результатов изучения минералогии и геохимии огнеупорных глин и вмещающих глинисто-песчаных отложений, анализа обстановок осадконакопления.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

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

Методы и материалы исследований

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

Оптическая микроскопия

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

Минералогические исследования

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

Рентгеновское изучение ориентированных препаратов проводилось на дифрактометре D8 Advance на $\text{CuK}\alpha$ излучении (Bruker, Германия. Оператор – Е.В. Покровская). Дифракционные спектры ориентированных препаратов были сняты в воздушно-сухом состоянии, после насыщения этиленгликолем и после прокаливании в течение 2 часов при $T = 550^\circ\text{C}$. Все изученные препараты снимались при одинаковых стандартных условиях работы прибора, для порошковых препаратов использовались навески одинаковой массы (350 мг).

Компьютерное моделирование дифракционных картин и интерпретация результатов осуществлялись под руководством Б.А. Сахарова (ГИН РАН). Расчет дифракционных картин для моделей индивидуальных глинистых минералов проводился с использованием программы Б.А. Сахарова и А.С. Наумова, основанной на математических алгоритмах [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov, Lanson, 2013], которая позволяет рассчитывать дифракционные картины с набором базальных отражений для глинистых минералов, в том числе смешанослойных с любым типом, числом и порядком чередования различных слоев в структуре.

Оценка степени упорядоченности каолинита

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

Метод определения индекса «кристалличности» Хинкли (HInd) состоит в определении суммы интенсивностей отражений от кристаллографических плоскостей *110* ($d=4.35\text{\AA}$) и *111* ($d=4.17\text{\AA}$) на дифрактограммах неориентированных препаратов и вычислении ее отношения к интенсивности отражения *110* ($d=4.35\text{\AA}$). Графический метод расчёта HI по соотношению интенсивностей вышеперечисленных отражений показан в работе О.М. Ойебанжо с соавторами [Oyebanjo et al., 2018].

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

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

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

Спектроскопический анализ проводился для уточнения структурных показателей каолинита, а также оценки однородности минерального состава образцов. Были сняты ИК-Фурье спектры (FTIR) и спектры оптического диапазона (UV-VIS-NIR). FTIR спектры получены в Геологическом институте РАН с помощью спектрометра Vertex 80v (Bruker, Германия. Оператор – Д.М. Коршунов) в диапазоне 7000–300 см⁻¹ при 256 сканированиях на образец, разрешающая способность измерения 1 см⁻¹. UV-VIS-NIR спектры получены в Химико-аналитическом центре Всероссийского Научно-исследовательского Института Минерального Сырья с помощью TerraSpec 4 (Hi-Res, США. Оператор – В.А. Рассулов) в диапазоне 300–2500 нм.

Содержание НОК фазы рассчитано по отношениям параметров полос поглощения $FWHM(\nu_4)/FWHM(\nu_1)$, $FWHM(\nu_2)/FWHM(\nu_3)$ и $A(\nu_2)/(A(\nu_2) + A(\nu_3))$ для ИК спектров, зарегистрированных в области валентных колебаний ОН-групп [Drits et al., 2021]:

$$\text{НОК}(\%) = 42.1 FWHM(\nu_4)/FWHM(\nu_1) - 66.78 \quad (1);$$

$$\text{НОК}(\%) = 72.92 FWHM(\nu_2)/FWHM(\nu_3) - 142.36 \quad (2);$$

$$\text{НОК}(\%) = -192.05 A(\nu_2)/(A(\nu_2) + A(\nu_3)) + 174.62 \quad (3);$$

где $\nu_1 \sim 3697 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 \sim 3670 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 \sim 3652 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 \sim 3620 \text{ см}^{-1}$; $FWHM(\nu)$ – полная ширина максимума на половине высоты; $A(\nu)$ – интегральная интенсивность полосы ν .

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

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

Геохимические исследования

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

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

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

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

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

$$(Eu_{обр}/Eu_{хондрит})/[(Sm_{обр}/Sm_{хондрит})*(Gd_{обр}/Gd_{хондрит})]^{0.5} \quad (6)$$

$$(Ce_{обр}/Ce_{хондрит})/[(La_{обр}/La_{хондрит})*(Pr_{обр}/Pr_{хондрит})]^{0.5} \quad (7)$$

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

Изучение морфологии и химического состава кристаллов в огнеупорных глинах

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

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

Научная новизна

Автором детально проанализировано геологическое строение Шулеповского месторождения; впервые выполнено определение минерального и химического состава каолиновых глин, залегающих в виде отдельных линз и являющихся перспективным объектом добычи на месторождении, а также осадочных пород, вмещающих линзы.

Выявлена минералогическая зональность строения линз огнеупорных глин. Впервые для получения детальной минералого-геохимической характеристики данного объекта использовались современные методы исследования, такие как рентгено-дифрактометрия, включая количественный рентгенофазовый анализ; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ); рентгено-флуоресцентный анализ (XRF); масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), а также ИК-Фурье (FTIR) и UV-VIS-NIR спектроскопия.

Практическая значимость

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

Личный вклад автора

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

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

Апробация работы и публикации

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

Основные положения докладывались на всероссийских конференциях с международным участием: «Ломоносовские чтения» (Москва 2020, 2021), «Ломоносов» (Москва 2021), XII научно-практическая школа «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2021); международных конференции «Road to Chemical in Analytic Chemical» (Courmayeur, 2021); а также на научно-практическом совещании «MINEX» (Москва, 2021)

Благодарности

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

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

Защищаемые положения и их обоснование

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

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

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

Геологическое строение Шулеповского месторождения характеризуется значительной изменчивостью содержания глинистого материала как по вертикали, так и по латерали. Вмещающая толща повсеместно субгоризонтально слоистая. В шлифах наблюдаются текстуры взмучивания. Каолининовые линзы микрослоистые, толщина слойка варьируется от 0.05 до 0.3 мм, а слоистость обуславливается чередованием слойков тонкого каолининового материала и слойками крупных агрегатов каолинита, насыщенных обломочным материалом. Гранулометрический анализ вмещающих песков показал, что пески мелкозернистые от плохо до хорошо окатанных.

Мощность отложений Шулеповского месторождения и глубина залегания, каолининовых линз, результаты споро-пыльцевого анализа, а также текстурно-структурные характеристики отложений и литологические особенности исключают меловой возраст формирования Шулеповского месторождения, принятый предшественниками [Иевлеев, 1972; Шеховцова, 2018]. Методами литологического сопоставления и геохимической корреляции показано сходство отложений Шулеповского месторождения с плиоценовой усманской свитой, которая, по литературным данным [Иосифова, 1971; Фурсикова, 1984 и др.], отвечает речным фациям и содержит значительное количество каолинита, вплоть до чистых каолининовых линз.

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

Второе защищаемое положение раскрыто в главе 3 и сформулировано по результатам рентгено-дифракционного анализа, исследования образцов каолининовых глин

методом сканирующей электронной микроскопии и ИК спектроскопии, спектроскопии в диапазоне UV-VIS-NIR, а также изучения химического состава методами XRF и ICP-MS.

В результате детального изучения Шулеповского месторождения уточнён минеральный состав каолиновых линз. С использованием компьютерного моделирования дифрактограмм и ИК-Фурье спектральных исследований определены кристаллические характеристики каолинита и рассчитано содержание НОК фазы. UV-VIS-NIR спектроскопия позволила определить-присутствие галлуазита и гётита.

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

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

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

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

По данным Американской геологической службы (USGS), каолины в зависимости от их «чистоты» используются в различных сферах хозяйственной деятельности человека. Наиболее чистое сырьё считается каолиновым и используется при производстве продуктов с высокой надбавочной стоимостью, таких, например, как бумага. В отечественных ГОСТах отсутствует понятие каолинового сырья, между тем мономинеральный каолинит необходим для производства во многих промышленных отраслях. Отсутствие чётко прописанных характеристик в нормативных документах выводит мономинеральный каолинит из поля зрения добывающих предприятий, приводя к дефициту такого сырья на внутреннем рынке.

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

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

Структура и объём работы

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

Глава 1. История геологических и минералогических исследований

Глава 1 подразделяется на две части. Первая часть посвящена истории геологического изучения Рязанской области, показана этапность геологических работ и перечислены ключевые работы, в которых отражены различные аспекты геологического строения изучаемого региона. Во второй части приводится история изучения каолинита. Проанализированы ключевые публикации, посвящённые кристаллическим особенностям, методам его изучения, геологии месторождений и способам образования.

Глава 2. Геолого-географическая характеристика района

В главе 2 детально рассмотрено строение осадочного чехла южной части Рязанской области по литературным данным (рис. 1). Наиболее древние породы, вскрываемые в долине реки Дон – девонские. Выше в строении территории последовательно выделяются карбоновые, юрские, меловые и неогеновые отложения. Территория повсеместно перекрыта четвертичными отложениями различного генезиса. Особое внимание в этой главе уделено породам, образованным в меловое и неогеновое время.

Глава 3. Геология, минералогия и геохимия Шулеповского месторождения

Глава 3 подразделяется на несколько частей. В первой части обсуждается тектоническое положение непосредственно территории месторождения и приводится детальное описание геологического строения (см. рис. 1), а также всех использованных в этой работе геологических разрезов. Приводятся результаты корреляции изученных разрезов, а также их сопоставления с неогеновыми отложениями усманской свиты. Детально охарактеризована каолиноносная толща Шулеповского месторождения. Во втором разделе главы показаны результаты рентгено-дифракционных исследований, изучения образцов методом сканирующей электронной микроскопии, а также результаты спектроскопических исследований огнеупорных глин методами Ик-Фурье и оптической спектроскопии. Третий раздел главы посвящен результатам определения химического состава образцов каолинистых глин и вмещающих пород Шулеповского месторождения методами рентгено-флуоресцентного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

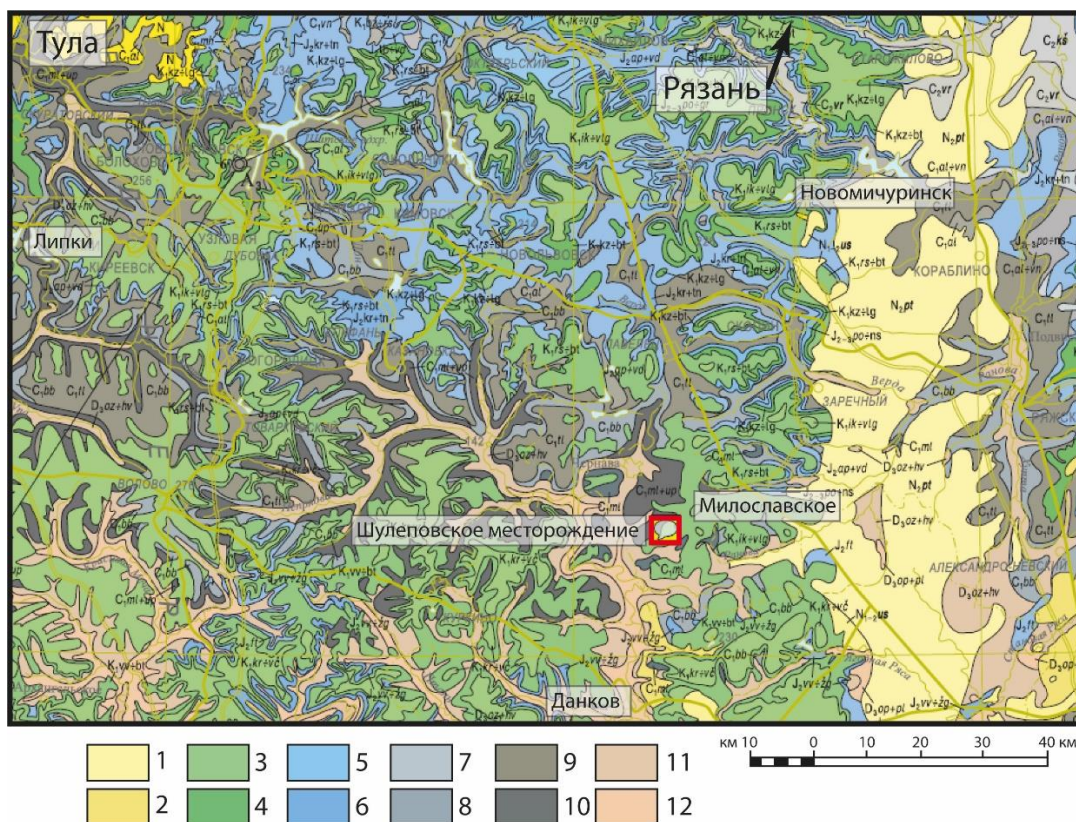


Рис. 1. Участок геологической карты N-37 третьего поколения масштаба 1:1000000, включающий южные части Тульской и Рязанской областей и северную часть Липецкой области, по [Кузьмин, 2015].

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

Особенности залегания линз огнеупорных глин и их взаимоотношения с вмещающими породами были детально исследованы на площади около 1.5 км². Вмещающие отложения в пределах Шулеповского месторождения и на прилегающей территории в основном глинисто-песчаные и варьируют от чистых песков до песчаных глин. Вследствие переслаивания различных разновидностей этих пород в разрезах и значительной фациальной изменчивости выделенных слоев в латеральных направлениях, проявляющейся на близких расстояниях (5–6 м, иногда до 10), и с учётом отсутствия палеонтологических остатков, прямая корреляция разрезов литостратиграфическими методами существенно затруднена. В качестве реперных горизонтов при сопоставлении разрезов были использованы каолинитовые линзы, которые присутствуют во всех изученных разрезах и керне скважин и могут быть прослежены в латеральных направлениях благодаря известной стратиграфической последовательности их залегания [Иевлев, 1972; Шеховцова, 2019] и уточненным в ходе проведения полевых работ морфологическим характеристикам (рис. 2).

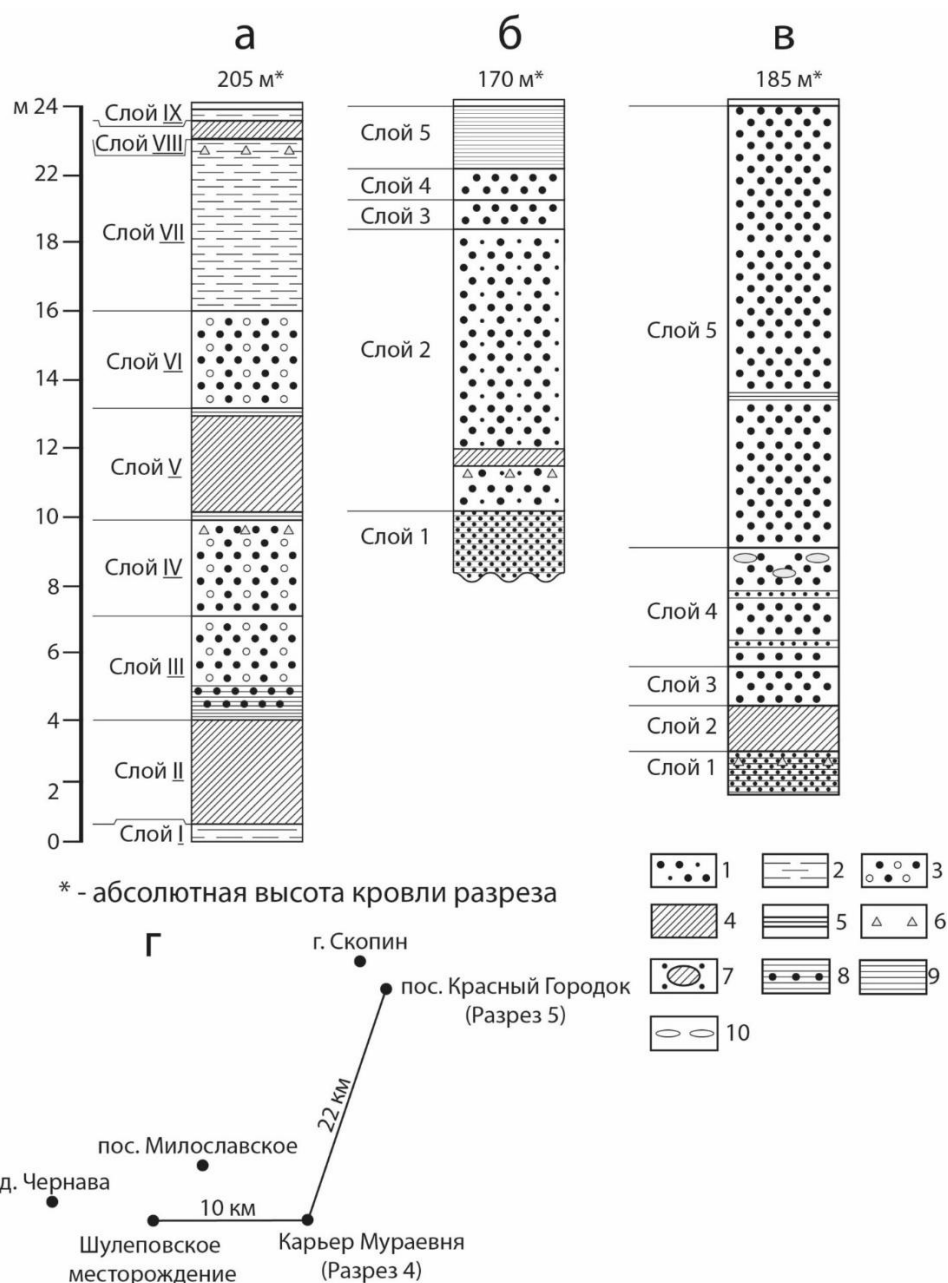


Рис. 2. Сопоставление изученных разрезов.

а – сводный разрез Шулеповского месторождения; б – разрез, вскрытый в карьере Муравеня (Разрез 4); в – разрез у пос. Красный городок (Разрез 5); г – схема расположения разрезов.

Условные обозначения: 1 – разнозернистые пески; 2 – суглинки; 3 – невыдержанные по составу пески; 4 – каолиновые глины; 5 – переходные глины; 6 – стяжения гидроксидов железа и алюминия; 7 – линзочки каолиновых глин; 8 – песчанистые глины; 9 – глины; 10 – включения конкреций.

В строении Шулеповского месторождения участвуют три каолиновые линзы: верхняя линза (глубина 0.3 м), линза-1 (интервал глубин 7–10 м) и линза-2 (интервал глубин 14–18 м). Все три линзы заключены в глинисто-песчаной толще мощностью 22 м. По данным разведочного бурения [Иевлеев, 1972], еще ниже залегает четвертая, самая нижняя, каолиновая линза, которая была вскрыта одной скважиной на глубине 28 м. В настоящей работе эта каолиновая линза не охарактеризована, так как она не была вскрыта скважинами, пробуренными в 2018 г.

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

Минеральный состав каолинитовых линз Шулеповского месторождения изучался методом рентгено-дифракции (рис. 3 а-в). Линзы состоят из каолинита (95%), смешанослойного смектита-вермикулита (2–4%), галлуазита (1–3%) и тонкодисперсного кварца (2–4%). Обнаружено, что в кровле и подошве каолинитовых линз увеличивается содержание кварца и появляется примесь гётита. В качестве акцессорных минералов присутствуют анатаз, циркон, монацит и ксенотим. Вмещающая глинисто-песчаная толща сложена кварцем и слюдами (см. рис. 3 в-д). Глинистый материал вмещающих отложений состоит из каолинита (40–60%), смектита (40–70%) и слюд. В составе обломочного материала присутствуют акцессорные анатаз, гематит и турмалин.

Смешанослойный смектит-вермикулит диагностировался по дифрактограммам, полученным из ориентированных препаратов. Этому минералу соответствуют отражения 15.1 и 10.05 Å, которые при насыщении препарата этиленгликолем смещаются до 16.5 и 14.4 Å соответственно. Фактически он является смектитовым минералом, в котором неоднородные по заряду смектитовые (низкозарядные) слои (А) и вермикулитоподобные (высокозарядные) слои (В) по-разному разбухают при насыщении этиленгликолем. Эти разные слои в смектитовых минералах встречаются с одинаковой вероятностью: $W(A) : W(B) = 0.5:0.5$, а их чередование происходит с тенденцией к сегрегации ($P(AA)=P(BB)=0.8$). Это означает, что в частицах смешанослойного минерала чередуются «блоки» разной толщины, составленные из слоев типа А или В.

С помощью сканирующего электронного микроскопа установлено, что каолинит представлен отдельными гексагонами, вермикулярными агрегатами и плёнками (рис. 4).

ИК спектр каолинита в области валентных колебаний ОН групп 3800–3500 см⁻¹ при аппроксимации индивидуальных полос поглощения: ~3697 (ν_1), ~3670 (ν_2), ~3652 (ν_3) и ~3620 (ν_4) см⁻¹ с помощью функции Лоренца дает возможность оценить содержание НОК в исследуемом каолините. Отношение ширины полос поглощения $FWHM(\nu_1)/FWHM(\nu_4)$ и $FWHM(\nu_3)/FWHM(\nu_2)$, а также отношение их интегральных интенсивностей $A(\nu_3)/A(\nu_2) + A(\nu_3)$ связаны с содержанием НОК линейными зависимостями [Drits et al., 2021]. По данным ИК спектроскопии выяснено, что каолинит Шулеповского месторождения имеет низкое содержание высокоупорядоченной фазы (НОК).

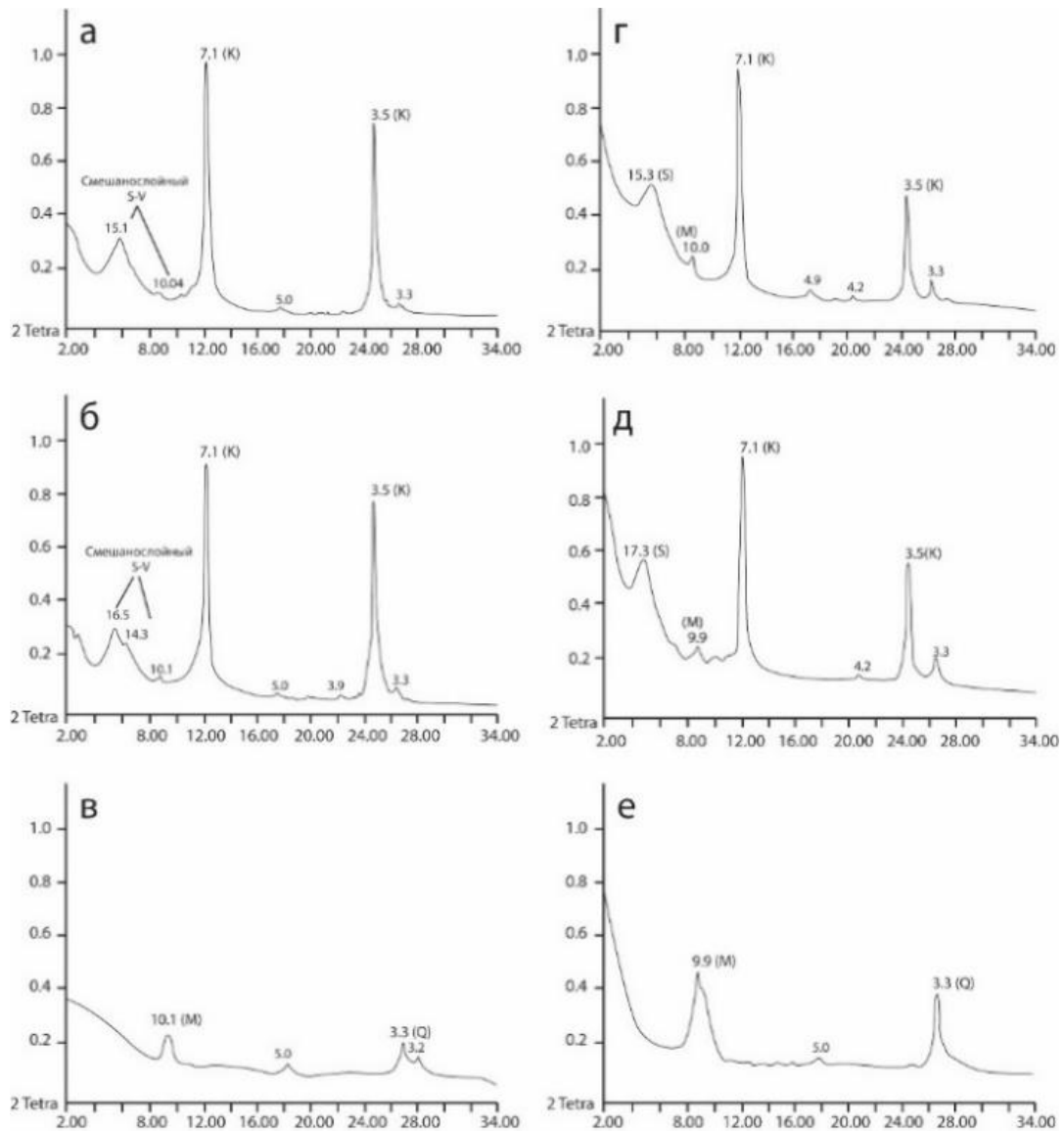


Рис. 3. Типичные дифрактограммы ориентированных препаратов (фракция разм. <0.002 мм) глин линзы-2 (а–в) и глинистого вещества вмещающих песков (е–д) по [Коршунов, Богуславский, 2022]. а – обр. 9/17.4, воздушно-сухой; б – обр. 9/17.4, насыщенный этиленгликолем; в – обр. 9/17.4, прокаленный до 550°; г – обр. 9/13.9, воздушно-сухой; д – обр. 9/13.9, насыщенный этиленгликолем; е – обр. 9/13.9, прогретый до 550°.

Методом рентгено-флуоресцентного анализа было определено содержание основных породообразующих элементов: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P в образцах каолиновых глин и вмещающих отложениях. Существенных изменений в величинах содержания и каких-либо отчетливо выраженных закономерностей распределения химических элементов в вертикальном или латеральном направлениях не наблюдается. Следует отметить некоторый рост отношения Si/Al в краевых зонах линз, которое объясняется увеличением содержания кварца. Во вмещающих породах наблюдается значительное понижение содержания Al и Ti, по сравнению с каолиновыми глинами, при значительном возрастании Si, Fe, Mg, Ca и K.

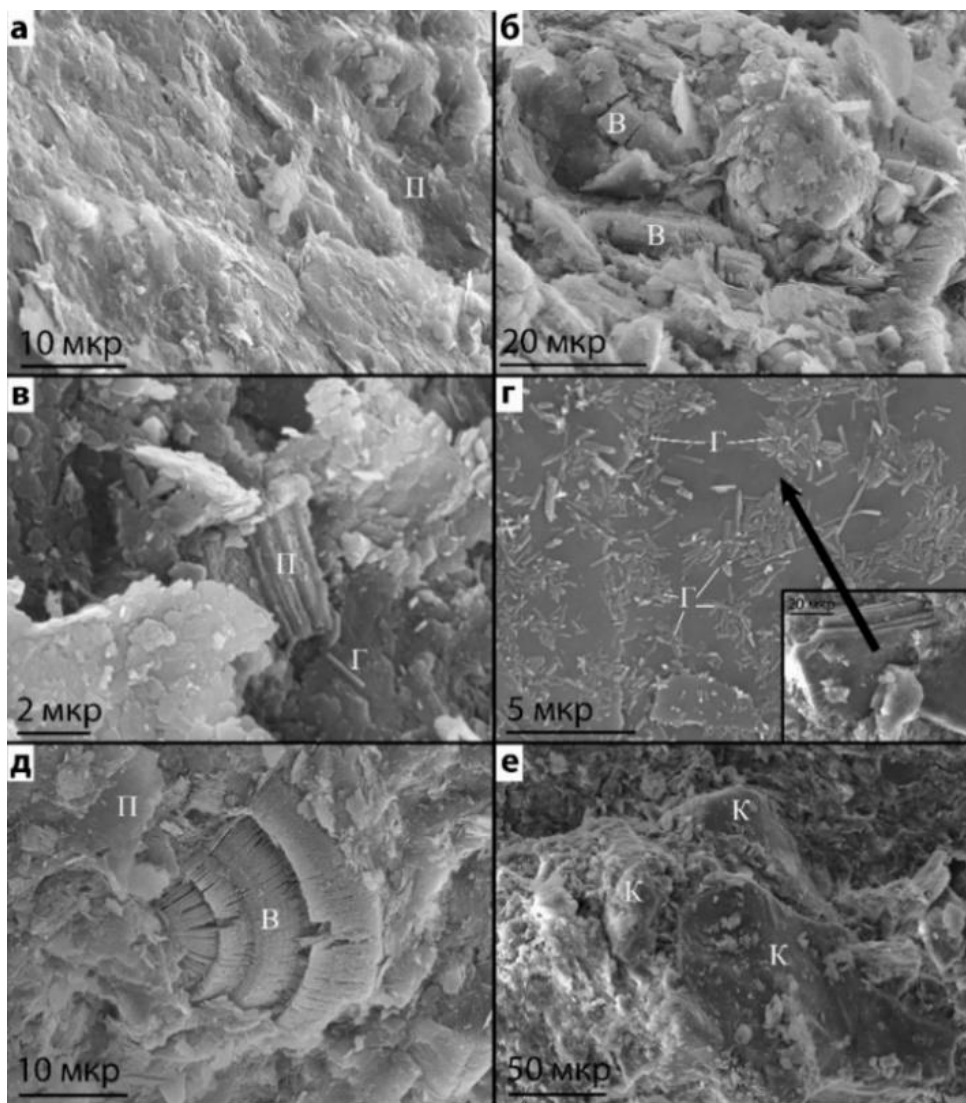


Рис. 4. Формы минералов, слагающих каолиновую линзу (СЭМ) по [Коршунов, Богуславский, 2021].
 а – «зрелая» пленка каолинита; б – прямые и изогнутые вермикулы каолинита; в – «молодые» пленки каолинита и трубчатый галлуазит; г – звездчатые выделения галлуазита на поверхности молодой пленки каолинита; д – спиралевидная вермикула; е – обломки кварца, сцементированные каолином. П – пленки, В – вермикулы, Г – галлуазит, К – кварц.

Методом ICP-MS были определены величины содержания рассеянных элементов: Li, Be, Se, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Tl, Pb, Th, U, Ta в образцах каолиновых глин и вмещающих отложениях. Суммарное содержание редкоземельных элементов и иттрия (PЗЭ+Y) в каолиновых глинах составляет 201–287 ppm, а во вмещающих отложениях – 140–163 ppm. Для интерпретации данных ICP-MS, содержания PЗЭ нормировались на содержания PЗЭ в глинах платформы, приведенные Ю.А. Балашовым [1978], и в хондритах [Taylor, McLennan, 1985] (рис. 5). Каолиновые глины Шулеповского месторождения и глинистый материал вмещающих отложений по распределению PЗЭ совпадают с усреднённым содержанием в глинах Русской платформы [Балашов, 1978], за исключением содержания Y, которое значительно выше, чем в глинах Русской платформы. Значения Eu/Eu^* и Ce/Ce^* составляют 0.72–0.74 и 1.1–1.17 соответственно.

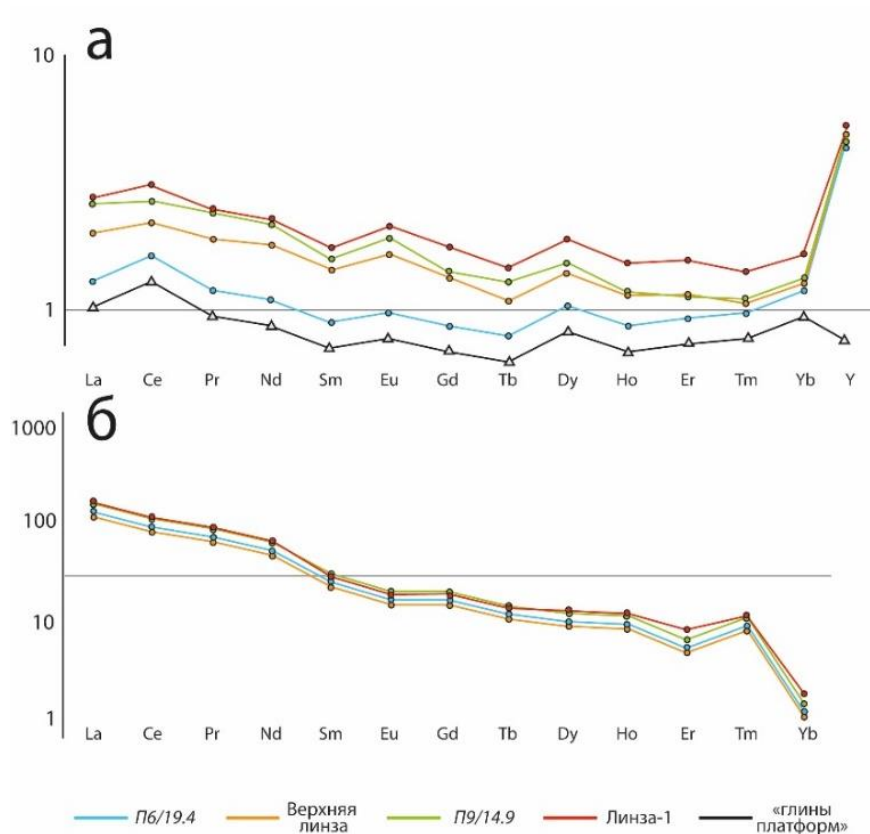


Рис. 5. Спайдер-диаграммы распределения РЗЭ в образцах каолинитов Шулеповского месторождения. а – содержания нормированы на глины платформ [по Балашов, 1976]; б – содержания нормированы на хондрит [по Taylor, McLennan, 1985].

Соотношение $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ в образцах каолинитов Шулеповского месторождения распределяется в диапазоне от 3.89 до 7.31, согласно данным Ю.А. Балашова [1976], такие соотношения типичны для глин гумидного климата. Полученный диапазон значений Ce/Ce^* характерен для кислых условий при преобразовании вещества, а значения Eu/Eu^* могут быть связаны с повышенным содержанием плагиоклаза в первичном материале.

Глава 4. Обстановки осадконакопления и возможные источники материала

В главе 4 приведена интерпретация обстановок осадконакопления и обсуждаются возможные источники обогащенного каолинитом обломочного материала, механизмы и условия преобразования химически неустойчивых минеральных фаз и синтеза каолинита.

Строение изученных разрезов и текстурно-структурные особенности пород Шулеповского месторождения показывают, данные отложения наиболее близки к пойменным фациям речной системы. По данным гранулометрического анализа, пески и песчаный материал суглинков хорошо сортирован. Ритмичный характер переслаивания тонко- и грубозернистых песков отражает колебания гранулометрического состава терригенного обломочного материала, обусловленные циклическими изменениями гидродинамического режима. Вариации содержания глинистого материала в песках, вероятно, показывают степень удаления от русла. В песчаных отложениях бортов изученного карьера знаки ряби не встречены. Косая и пологая волнистая слоистость

проявлены локально и прослеживаются на расстояние не более 10 м. В шлифах наблюдаются тонкослоистые микротекстуры (толщина слоев 0.01–0.3 мм) с волнистыми границами и следами взмучивания.

На основании приведенных признаков, изученные отложения можно отнести к отложениям пойменной и старичной обстановок речной системы. Можно предположить, что меандрирующее русло палеореки в самой крутой части поворота постепенно сформировало промоину, в которой мог отлагаться наиболее тонкозернистый материал. Меандр постепенно отделялся от основного русла в виде старицы, на месте которой позднее оставалось озеро.

Сходство строения разрезов, близкие литологические характеристики отложений и присутствие скоплений каолинита позволяют считать, что наиболее вероятным временем формирования песчано-глинистой толщи Шулеповского месторождения и заключенных в ней каолинитовых линз является плиоцен (отложения усманской свиты). В пределы территории Шулеповского месторождения происходил постоянный привнос обломочного материала, обогащенного каолинитом. В старичных озерах во время паводков отлагался наиболее тонкодисперсный аллотигенный каолинит и происходила его перекристаллизация. В результате химической дегградации глинистого материала иного состава, слюд и смектита, и, вероятно, также при разрушении неглинистых обломочных алюмосиликатов (полевые шпаты, плагиоклазы), формировались аутигенный каолинит, галлуазит и смешанослойный смектит-вермикулит.

Предложена следующая модель образования линз высококаолинитовых огнеупорных глин Шулеповского месторождения:

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

2. Значительная часть тонкодисперсного материала, поступающего в старицу, была представлена каолинитом, отдельные чешуйки каолинита послужили впоследствии центрами кристаллизации аутигенного каолинита. Помимо обломочного каолинита, в глинистой фракции, вероятно, содержались смектиты и слюды, а также обломки калиевых полевых шпатов и плагиоклазов, которые также могли разрушаться в кислой среде старичного водоема с образованием аутигенного каолинита.

3. Перекристаллизация аллотигенного обломочного каолинита происходила в спокойных условиях в замкнутом или полужамкнутом водоеме при периодическом поступлении в него новых порций тонкого глинистого материала. Можно предполагать, что процесс перекристаллизации был довольно интенсивным за счет влияния низких значений рН. Это приводило к формированию микрослоистых агрегатов каолинита. Смектит, вероятно, разрушался по пути, предложенному Д.Д. Котельниковым [2008], он переходил в каолинит с галлуазитом через вермикулит. Свидетельством подобного разрушения являются новообразованные кристаллы галлуазита на поверхности пленочных агрегатов каолинита, а также присутствие смешанослойного смектит-вермикулита в каолинитовых линзах Шулеповского месторождения.

Модель реализовалась при формировании всех четырех каолиновых линз изученного месторождения.

Заключение

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

Детальный анализ строения и литолого-минералогических особенностей каолиноносной глинисто-песчаной толщи Шулеповского месторождения и сравнение с разновозрастными отложениями южной части Рязанской области позволили выявить близкое сходство с неогеновой усманской свитой по целому ряду признаков: 1) структурно-текстурные особенности; 2) гранулометрическая характеристика; 3) присутствие каолиновых прослоев с характерными корочками оксидов и гидроксидов железа и алюминия в основании; 4) отсутствие палеонтологических остатков; 5) близкий гипсометрический уровень выходов каолиновых глин. Таким образом, показана ошибочность предыдущей оценки аптского возраста Шулеповского месторождения, а новые данные позволили отнести его к плиоценовой усманской свите. Это не противоречит данным Государственной геологической карты масштаба 1:200 000 (Лист N-37-XXII), на которой, помимо аптских отложений, показаны многочисленные мелкие зоны распространения усманской свиты в непосредственной близости (в радиусе 3–10 км) от Шулеповского месторождения.

В результате проведенных прецизионных аналитических исследований выяснен минеральный состав каолиновых линз и вмещающих отложений, установлены морфологические особенности кристаллов и агрегатов каолинита, изучен химический состав, определено содержание высокоупорядоченной НОК-фазы (13–18 мас.%) в каолините и установлено присутствие в нем структурного железа.

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

Определены химический состав и содержание редких, рассеянных и редкоземельных элементов в каолиновых глинах и вмещающих глинисто-песчаных отложениях. Выявлены закономерности изменения химического состава по разрезу месторождения, выявлены различия содержания РЗЭ в каолиновых глинах и вмещающих породах. Рассчитанные значения CIA и ICV индексов позволяют предполагать, что формирование

глинисто-песчаной каолиноносной толщи, скорее всего, происходило при гумидном климате, а материал конечной аккумуляции является сильно преобразованным.

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

Проведенные исследования позволили разделить материал каолининовых линз на терригенный и аутигенный. Кварц, циркон, анатаз, редкоземельные фосфаты (монацит и ксенотим) – первичные обломочные компоненты. Аутигенные минералы представлены каолинитом и галлуазитом, которые отличаются от привнесённого обломочного материала характерными для новообразованных минералов морфологическими особенностями: правильные гексагональные формы отдельных кристаллитов каолинита, плёнки и вермикулы каолинита, удлинённые трубчатые кристаллы галлуазита. Установлено, что для отложений всех изученных разрезов Шулеповского месторождения характерно повышенное содержание каолинита. Это может свидетельствовать о том, что каолинит привносился на территорию уже в составе обломочной фракции, т.е. первоначально накапливался терригенный глинистый материал с повышенным содержанием каолинита и смектита. При возникновении благоприятных условий начинался процесс активной перекристаллизации накопленного материала.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

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

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

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

Статьи, опубликованные в прочих изданиях:

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

Основные положения докладывались на конференциях:

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

2. **Коршунов Д.М.**, Вильданов Д.И. Вероятный возраст Шулеповского месторождения и проблемы его определения / Молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2021». Москва, 12–23 апреля 2021 г.

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

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

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

6. Labutin T.A., Kozin A.M., **Korshunov D.M.** Clay classification using a handheld laser-induced breakdown spectrometer / «Road to Chemical in Analytic Chemical 2022». Courmayeur, Italy, 20–21 июля 2021г.

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

8. **Коршунов Д.М.**, Сахаров Б.А., Звягина Б.Б. Определение степени дефектности каолинитов Шулеповского месторождения методами моделирования рентгеновских дифракционных картин и разложения ИК спектров / XII-я Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», посвященная 95-летию со дня рождения В.А. Жарикова. Черноголовка, 25–26 октября 2021 г.

Подписано в печать _____

Формат 60x90 1/16

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Объем: усл. печ. л. 1,5

Тираж 100 экз. Заказ № _____

Отдел полиграфии Научной библиотеки МГУ им. М.В. Ломоносова
119192 Москва, Ломоносовский проспект 27