

лизы, являющиеся отношением $\text{CaO} \cdot \text{mgO}$. Приложение 1. Классификация карбонатных пород (РЖ, 1960, № 5, 8002, СТБ).

1458. Фролова Е. К. Ратовкит в нижнеказанских отложениях Куйбышевского Поволжья. Тр. ин-та Гипровостокнефть. Вып. 2. 1959, стр. 46—53. Куйбышевская обл. N-39.

Ратовкит — пылевидная и мелкозернистая разновидность флюорита — в районе Куйбышевского Поволжья приурочен к нижнеказанским отложениям. Он встречается во всех пробуренных здесь скважинах: 1) в форме землистой (пылеватой) разновидности собственно ратовкита, 2) в виде хорошо выраженных кубических кристаллов собственно флюорита. Ратовкит имеет первичное происхождение и обнаружен только в слое плотных фарфоровидных известняков в кровле известняковой толщи и в переходном слое вышележащей доломитовой толщи. Нерастворимые остатки пород, заключающих в себе ратовкит, характеризуются содержанием до 29,9% F или до 59,78% CaF_2 . Ратовкит образует округлые или амебовидные скопления размером 0,04—0,15 мм, состоящие из мельчайших (0,005 мм) кристалликов флюорита. Участками эти скопления находятся в аморфном нераскристаллизованном состоянии. Выделение ратовкита сопровождается окислением. Вторичные образования флюорита встречаются в подстилающих известняках и прикрывающей ангидритовой толще. Флюорит заполняет пустотки и трещинки, а также замещает кальцитовые скелеты органических остатков. Образование ратовкита в известковистых доломитах и доломитизированных известняках происходило в морском открытом бассейне на ранней стадии осолонения. Библиография — 10 назв. (РЖ, 1961, 7В 144, СТБ).

1459. Фролова Е. К. К терминологии карбонатных пород ряда из-
Тр. ин-та Гипровостокнефть. Вып. 2.

Е. К. Фролова

РАТОВКИТ В НИЖНЕКАЗАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ КУЙБЫШЕВСКОГО ПОВОЛЖЬЯ

Ратовкит — пылевидная и мелкозернистая разновидность минерала флюорита осадочного происхождения. Впервые этот минерал был открыт в 1806 г. профессором Московского университета Г. Фишером в каменноугольных отложениях береговых обнажений р. Ратовки, близ г. Верей Московской области.

В осадочных отложениях Куйбышевского Поволжья выделения флюорита были обнаружены нами во многих разрезах нижнепермских отложений Кинель-Черкасского нефтеносного района и Е. Н. Леоновой в отложениях карбона Краснополянской опорной скважины 1. Отмеченные находки флюорита носят спорадический характер и являются вторичными образованиями.

В 1952—1953 гг. на Калиновско-Новостепановской площади, приуроченной к крупному структурному тектоническому элементу Куйбышевского Поволжья — Большекинельскому валу, была пробурена 21 оценочная скважина с полным отбором керна по нижеказанским отложениям. Керновый материал оценочных скважин был подвергнут минералогическим и петрографическим и химическим исследованиям. Химические исследования проводились в лаборатории института Гипростокнефть сотрудниками З. Т. Голощаковой, Е. П. Ваганой и В. П. Крошневым.

В результате проведенных исследований в разрезе нижеказанских отложений выделены четыре литологические толщи: I — верхнемергельная, II — доломитовая, III — известняковая и IV — нижнемергельная.

В доломитовой толще сверху вниз выделяются четыре слоя: 1) доломиты органогенно-обломочные, 2) доломиты псевдооолитовые, 3) доломиты микрозернистые и 4) доломиты известковистые (переходный слой).

В известняковой толще сверху вниз выделяется три слоя: 1) известняки пелитоморфные фарфоровидные, 2) известняки пелитоморфные, глинистые с тонкими (0,5—4 см) мергельными прослоями и 3) известняки органогенные, брахиоподово-криноидные, глинистые.

В северной части Новостепановского участка (скв. 509) известняковая толща фациально замещается доломитами.

Флюорит в нижеказанских отложениях встречен во всех скважинах, кроме скв. 509, и отмечается в двух модификациях: 1) хорошо выражен-

ными кристаллами кубической формы и 2) в форме землистой (пылеватой) разновидности — ратовкита.

Первая модификация встречается довольно редко и приурочена ко вторичным кальцитовым и гипсовым образованиям (рис. 1, *в* и 1, *г*), заполняющим пустоты от выщелоченных органических остатков в слое органогенно-обломочных доломитов. Иногда флюорит встречается в трещинах, частично заполняя их совместно с гипсом и кальцитом (рис. 1, *а* и 1, *б*).

Кроме того, флюорит этой модификации встречен в органогенных известняках, залегающих в подошве известняковой толщи, в которых он замещает одновременно с кремнеземом кальцитовый скелет органических остатков — брахиопод и криноидей (рис. 1, *д* и 1, *е*).

Выделения вторичного флюорита были обнаружены также и в подошве гидрхимической ангидритовой толщи, перекрывающей карбонатные образования нижнеказанских отложений. Флюорит в ангидритовой толще приурочен к вторичным гидратизированным участкам.

Заполнение флюоритом пустот и трещин и замещение им кальцитового скелета органических остатков свидетельствуют о вторичном его образовании за счет перераспределения первичного микрорассеянного пылевидного флюорита — ратовкита.

Выделения вторичного флюорита содержатся в незначительном количестве и незначительно распределены в разных частях разреза нижнеказанских отложений.

Наиболее интересными являются находки фтористого кальция в форме пылевидной разновидности флюорита, называемой ратовкитом.

Ратовкит был обнаружен микроскопически в кровле известняковой толщи в слое плотных фарфоровидных известняков, в которых он прослеживается в форме мелких 0,04—0,15 мм округлых (рис. 2, *г* и 2, *д*, рис. 3, *а* и 3, *б*) и неправильных амебовидных (рис. 3, *в* и 3, *д*) образований, состоящих из очень мелких, меньше 0,005 мм кристалликов флюорита. Участками эти образования находятся в аморфном нераскristализованном состоянии, причем аморфными они являются только в центральной

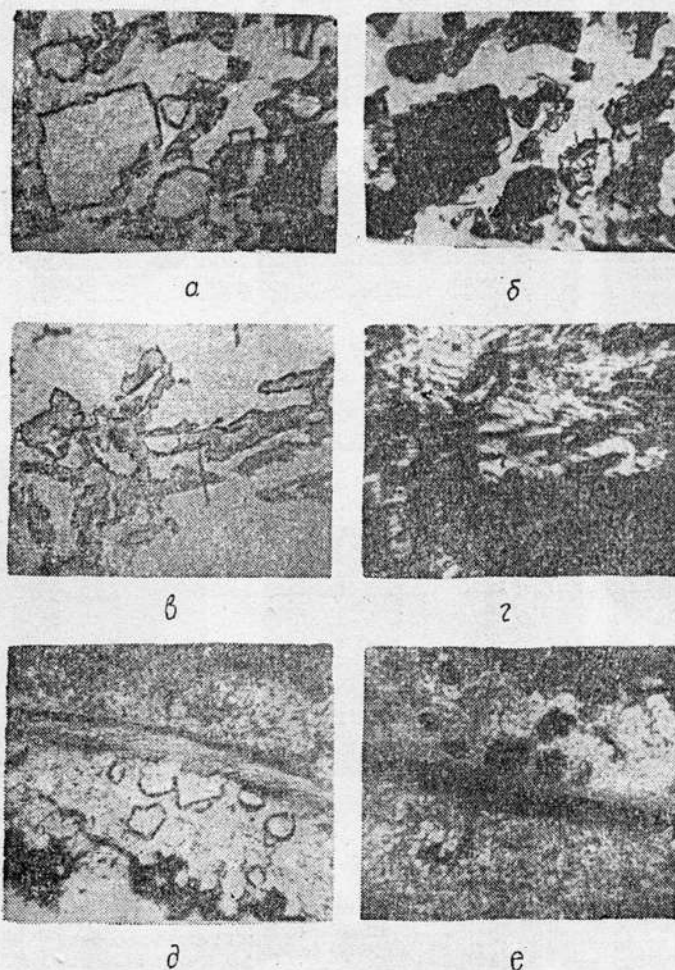


Рис. 1. Выделения флюорита.

а — выделения флюорита и кальцита в микротрещине известковистого доломита. Микрофото шлифа в проходящем свете, увеличено в 30 раз; *б* — то же в поляризованном свете; *в* — выделения вторичного флюорита в огипсованной части органогенно-обломочных доломитов (доломитовая толща). Микрофото шлифа в проходящем свете, увеличено в 35 раз; *г* — то же в поляризованном свете; *д* — замещение флюоритом (флюоризация) органических остатков в прослое мергеля в глинистом известняке. Микрофото шлифа в проходящем свете, увеличено в 25 раз. Калиновка, скв. 7, глубина 256,6 м; *е* — то же в поляризованном свете.

их части. По мнению Л. В. Пустовалова [9] ратовкитовые образования первоначально представляли аморфные выделения, впоследствии раскристаллизовавшиеся (частично или полностью) в результате старения гелеобразного материала.

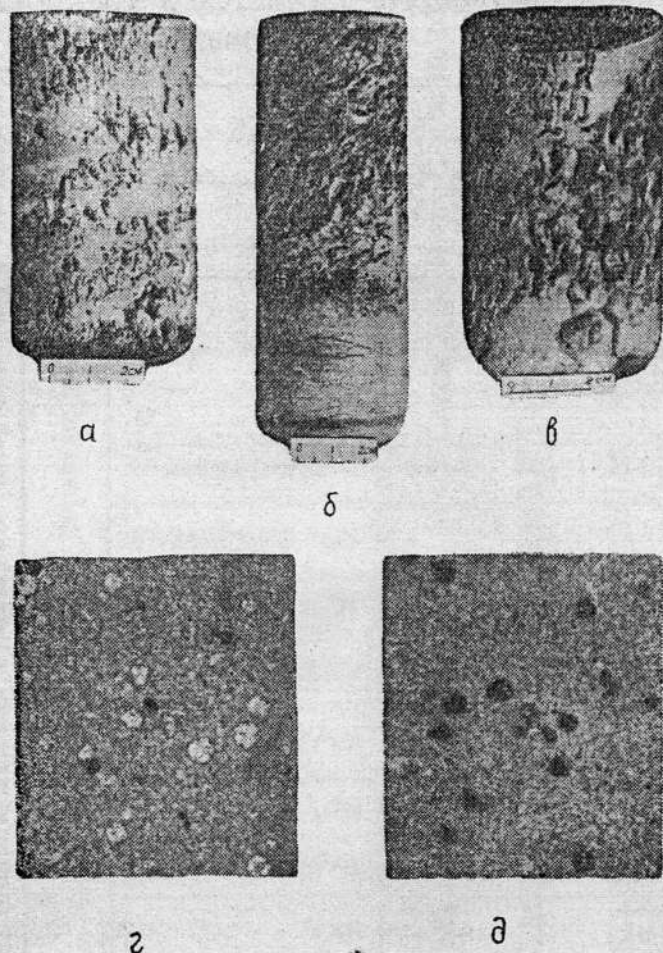


Рис. 2. Известняковая пачка — известняки плотные фарфоровидные.

a — известняк фарфоровидный с шагреновой поверхностью скалывания. Фото образца керна. Новостепановка, скв. 505, глубина 263 м; *б* — известняк фарфоровидный, прослоями глинистый. Фото образца керна. Новостепановка, скв. 505, глубина 263 м; *в* — известняк фарфоровидный с шагреновой поверхностью скалывания. Фото образца керна. Калиновка, скв. 3, глубина 258 м; *г* — известняк фарфоровидный пелитоморфного строения с ратовкитом (белые образования). Микрофото шлифа в проходящем свете, увеличено в 15 раз. Калиновка, скв. 3, глубина 258 м; *д* — то же в поляризованном свете.

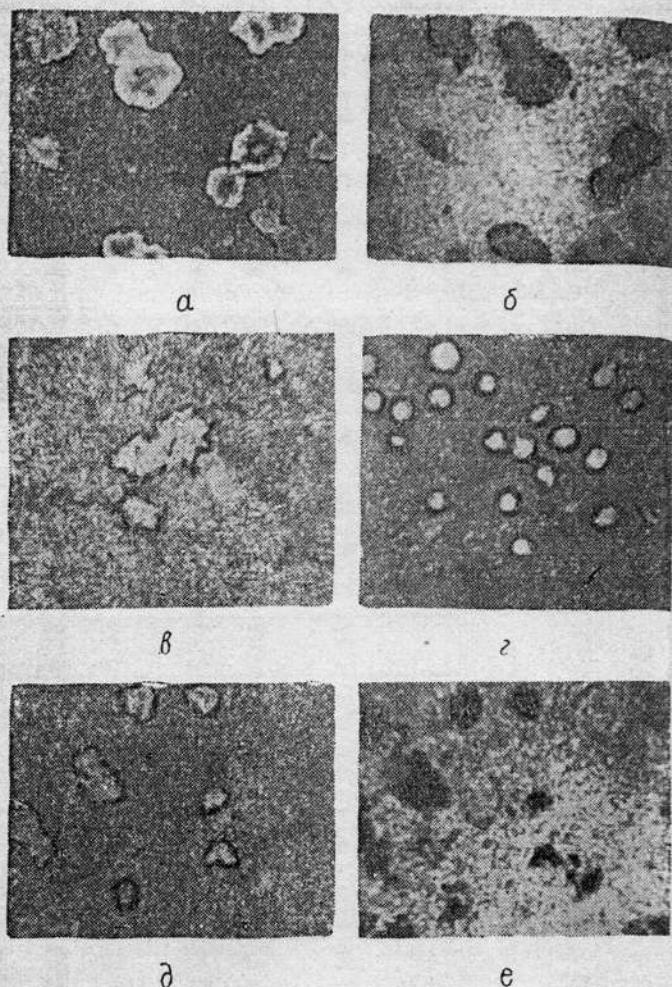


Рис. 3. Ратовкит в шлифах.

a — известняк пелитоморфный с округлыми образованиями ратовкита. Микрофото шлифа в проходящем свете, увеличено в 30 раз. Калиновка, скв. 1, глубина 293 м; *б* — то же, в поляризованном свете; *в* — известняк фарфоровидный с неправильными амебовидными образованиями ратовкита. Микрофото шлифа, увеличено в 25 раз. Новостепановка, скв. 507, глубина 243 м; *г* — известняк фарфоровидный с пустотами от выщелоченных образований ратовкита. Микрофото шлифа в проходящем свете, увеличено в 8 раз; *д* — известняк фарфоровидный с ратовкитом. Микрофото шлифа в проходящем свете, увеличено в 15 раз. Новостепановка, скв. 503, глубина 280 м; *е* — то же в поляризованном свете.

Фарфоровидные известняки часто рассечены вертикальными открытыми трещинами. На контакте с трещинами ратовкитовые образования часто выщелочены и на их месте в шлифах наблюдаются округлые пустотки (рис. 3, *г*).

В остальной части разреза известняковой толщи ратовкит встречается редкими единичными выделениями. В вышележащей доломитовой толще ратовкит встречен только в переходном слое — слое известковистых доломитов на границе его с плотными фарфоровидными известняками. В остальной части доломитовой толщи и в нижне- и верхнемергельных толщах выделения ратовкита не обнаружены.

Химический состав нерастворимых остатков пород нижнеказанских отложений оценочной скв. 9 Калиновского участка

№ образцов	Глубина отбора, м	Название пачки	Название слоя или породы	Количество нерастворимого остатка, %	Химический состав нерастворимых остатков, %																	
					H ₂ O	потери при прокаливании	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃ сульфатный	S сульфидная	P ₂ O ₅	R ₂ O ₃	органическое вещество	Cl	F связанный с Ca	FeS ₂	CaSO ₄	CaF ₂
1, 2, 3, 4, 5, 6	320,5— 323,6	Верхне-мергельная	Мергель доломитовый	35,1	2,57	8,36	59,68	1,06	3,62	16,69	0,37	1,18	0,35	4,16	Следы	22,93	Много	Следы	Не обнаружено	7,78	0,60	—
7, 8, 9	323,6— 326,6	Доломитовая	Доломиты органогенно-обломочные	4,55	Не определялась	15,81	54,84	0,48	3,37	14,01	2,32	1,07	2,43	3,88	То же	19,31	То же	То же	То же	7,23	4,13	—
12, 13, 15	330,6— 334,6	То же	Доломиты микрозернистые	6,73	То же	21,52	35,00	2,82	1,44	7,30	8,01	0,24	11,25	1,66	»	12,18	»	»	»	3,10	19,12	—
22, 23, 24, 25	340,7— 343,2	»	То же	2,75	»	24,60	47,46	2,79	2,40	11,31	3,40	1,41	4,61	2,76	»	17,53	»	»	»	5,16	7,84	—
26, 27, 28, 29	343,2— 345,2	»	Доломиты известковистые	4,80	0,91	17,40	23,84	0,38	1,69	8,76	15,60	0,22	0,20	1,94	»	11,56	»	»	10,47	3,68	0,34	21,51
33, 34, 35, 36, 37	347,2— 350,2	Известняковая	Известняки фарфоровидные	2,67	Не определялась	11,95	18,50	0,33	1,06	4,92	43,13	0,48	0,27	1,22	»	6,76	»	»	29,09	2,28	0,46	59,78
38, 39, 40, 41	350,2— 352,2	То же	То же	2,78	То же	7,24	46,16	0,36	0,87	4,34	25,95	0,14	Следы	0,99	»	5,94	»	»	17,56	1,87	—	36,09
48, 56, 59	355,85— 364,35	»	Известяки пелитоморфные, глинистые	6,18	»	12,16	47,72	2,00	3,22	12,94	7,07	0,94	0,72	3,70	»	19,54	»	»	6,36	6,92	16,22	13,07
72, 73, 74	367,35— 369,85	Нижне-мергельная	Мергель известково-доломитовый	40,01	2,73	12,24	54,30	1,02	3,62	16,99	0,67	1,54	0,34	4,16	»	22,29	»	»	Не обнаружено	7,78	0,58	—

Для проверки содержания фтористого кальция в разрезе нижнеказанских отложений по скв. 9 Калиновского участка было отобрано девять средних проб. Из каждой пробы были взяты навески по 450—500 г для выделения нерастворимых остатков. Полученные нерастворимые остатки были сданы на химический анализ. Ниже приводятся результаты химического состава выделенных нерастворимых остатков (табл. 1).

Химический состав нерастворимых остатков показывает отсутствие фтористого кальция в верхне- и нижнемергельных толщах. В доломитовой толще фтористый кальций содержится только в слое известковистых доломитов на границе их с плотными фарфоровидными известняками. В нерастворимом остатке этого слоя содержится 21,5% CaF_2 .

Наибольшее количество фтористого кальция содержится в слое плотных фарфоровидных известняков, особенно в верхней его части, где он и был первоначально отмечен при микроскопических исследованиях прозрачных шлифов. Содержание фтористого кальция в этой части разреза равно 59,8%. К подошве слоя фарфоровидных известняков количество CaF_2 снижается до 36,09%, а в нижней части известняковой пачки в слое мягких глинистых известняков до 13,07%.

Таким образом, данные химических анализов подтверждают результаты петрографических исследований

Известняки, содержащие максимальное количество ратовкитовых образований, по внешнему виду представлены светло-серыми, очень плотными крепкими породами с хорошо выраженным раковистым изломом. Поверхность керна благодаря высокой плотности и однородного строения при бурении скалывается мелкими раковистыми выемками и по своему виду напоминает шагреновую кожу (см. рис. 2 а, б, в). Под микроскопом эти известняки имеют пелитоморфное, реже микрозернистое строение. На фоне основной массы отчетливо выделяются образования ратовкит: (см. рис. 2 г, д).

Выделения ратовкита сопровождаются окремнением, выраженным халцедоном. Количество кремневой части сильно колеблется. Неполные химические анализы фарфоровидных известняков (табл. 2) показали, что более или менее чистых разностей среди них содержится мало, в основном они относятся к известнякам доломитистым и характеризуются отношением $\text{CaO} : \text{MgO}$ в пределах от 9,30 до 40,60 и реже, достигающем 64,6

Таблица 2

Состав фарфоровидных известняков

Место взятия пробы	№ пробы	Содержание, %						
		H_2O	потери при прокаливании	нерастворимый остаток	R_2O_3	CaO	MgO	SO_3
Калиновка, скв. 2, глубина 267 м	I	0,11	43,51	1,02	0,22	46,86	4,39	0,24
Калиновка, скв. 3, глубина 258 м	II	0,12	43,40	1,26	0,16	52,10	2,84	0,12
Калиновка, скв. 10, глубина 305,5 м	III	0,09	42,35	0,90	0,24	53,22	2,78	0,20
Новостепановка, скв. 507, глубина 243 м	IV	0,03	43,22	1,16	Следы	53,57	1,32	Следы

В пересчете на минеральный состав

№ пробы	Отношение CaO:MgO	Содержание, %			Порода
		CaSO ₄	CaMg · (CO ₃) ₂	CaCO ₃	
I	11,32	0,41	20,05	77,57	Известняк доломитистый
II	18,31	0,20	12,99	85,51	То же
III	19,10	0,34	12,70	87,59	»
IV	40,58	Следы	13,85	94,26	»

Вследствие сокращения объема статьи нами приводятся результаты только четырех наиболее характерных анализов фарфоровидных известняков, обогащенных ратовкитом.

Для исследования состава ратовкитовых образований, нерастворимые остатки, содержащие наибольшее количество фтористого кальция, были нами отмучены от тонких кварцевых и глинистых частиц. Более крупные кремнисто-ратовкитовые образования и флюоризированные скелетные остатки (рис. 4, б и 4, в) фауны отбирались макроскопически и под биноклем.

В результате отмучивания и биноклярного отбора был получен однородный, более или менее равномерно-тонкозернистый песочек ратовкита (рис. 4, д). Чистота отобранных образцов контролировалась микроскопическим просмотром их в иммерсионных препаратах (рис. 4, з и 4, е).

Две пробы отмученного ратовкита были сданы на химический анализ (табл. 3).

Приведенные анализы показывают, что ратовкиты нижеказанских отложений Калиновско-Новостепановской площади содержат в своем составе значительную примесь окислов кремния в количествах от 7,6 до 30,4%. Полуторные окислы содержатся в них в незначительном количестве и представлены в основном Al₂O₃. Кроме того отмечаются следы P₂O₅, органического вещества и сульфатной и сульфидной серы.

Количество фтористого кальция (CaF₂) в отмученных пробах значительно повышается. Так, например, в пробе 6 Калиновского участка

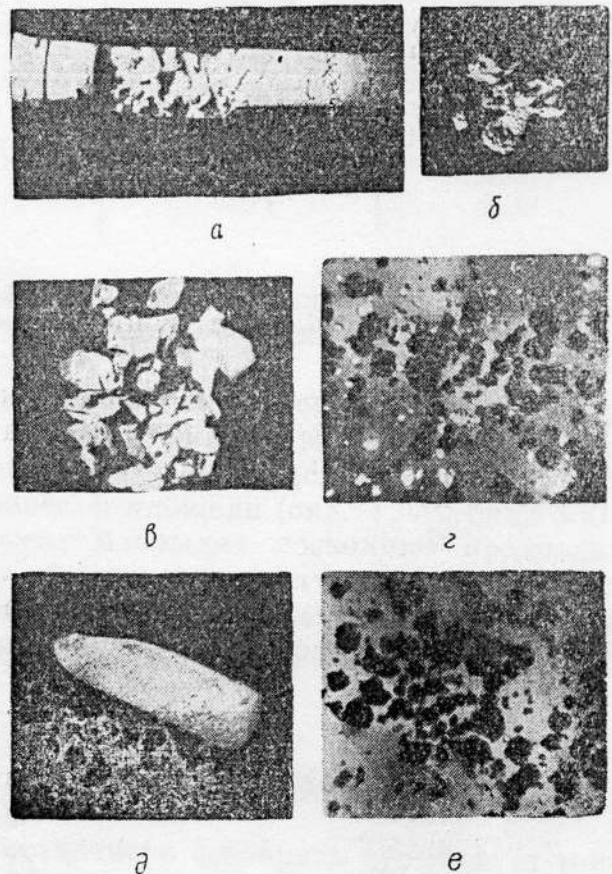


Рис. 4. Ратовкит в нерастворимых остатках.

а — нерастворимый остаток из фарфоровидного известняка, 1/2 натуральной величины; б — агрегатные сгустки кремнистых и ратовкитовых образований в нерастворимом остатке, 1/2 натуральной величины; в — флюоризированные органические обломки в нерастворимом остатке фарфоровидных известняков, 1/2 натуральной величины; г — неотмученный нерастворимый остаток в иммерсионном препарате. Видны ратовкитовые образования (черные) и кварцевые зерна (белые), увеличено в 15 раз; д — отмученный ратовкитовый песок, 1/2 натуральной величины; е — отмученный ратовкит под микроскопом, кварцевые зерна отсутствуют, увеличено в 15 раз.

Состав отмученного ратовкита (в %)

	Проба I Новостепановка, скв. 502, глубина 294,6 м	Проба II Калиновка, скв. 9, глубина 348,5 м
Потери при прокаливании	4,88	2,53
SiO ₂	30,40	7,60
Fe ₂ O ₃	0,02	0,12
Fe ^{''}	0,32	0,23
Al ₂ O ₃	2,23	1,28
Ca (связанный с фтором) .	32,19	44,29
Ca (не связанный с фтором)	—	0,18
MgO	Следы	Следы
SO ₃ (сульфатный)	»	0,34
S (сульфидная)	0,37	0,26
P ₂ O ₅	Следы	Следы
Органика	»	Мало
F (связанный с Ca)	30,52	42,00
Сумма	100,92	98,93
В том числе CaF ₂	62,71	86,29

количество фтористого кальция до отмучивания составляло 59,78% (см. табл. 1), а после отмучивания содержание его увеличилось до 86,29%.

Кроме Калиновско-Новостепановской площади, выделения ратовкита были обнаружены нами в плотных фарфоровидных известняках нижнеказанских отложений Яблоневской площади (скв. 6, глубина 465—480 м) и в тех же породах Дергуновской площади (скв. 1, глубина 330—335 м). Находки ратовкита на других площадях позволяют предполагать, что образования его в пределах области имеют региональное распространение и приурочены к известняковой толще нижнеказанских отложений. Это обстоятельство может быть использовано при корреляции нижнеказанских отложений.

ГЕНЕЗИС РАТОВКИТОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

В отношении генезиса осадочного флюорита существует много гипотез. В период с 1909 по 1925 гг. преобладали гипотезы биолитного (В. Я. Самойлов, А. Е. Ферсман) и гидротермально-магматического (А. П. Карпинский, Б. П. Кротов и другие) направлений [5, 6, 10].

В период с 1926 по 1946 гг. преобладали гипотезы осадочного хемогенного происхождения — А. П. Иванов [3], Б. П. Кротов [6], Г. И. Бушинский [2], Л. В. Пустовалов [9], В. П. Батуриин [1], Л. М. Миропольский [7, 8], В. П. Флоренский (1941 г.) и другие.

Впоследствии большая работа в этом направлении была проделана А. В. Казаковым и Е. И. Соколовой [4], которые на основании экспериментальных работ по флюоритовым системам равновесий дают полную картину локализации флюорита в осадочной толще. По данным этих исследователей садка флюорита проходит в два этапа. Первый этап происходит в морских реликтовых открытых бассейнах ранней стадии осолонения (до начала садки гипса) с подтоком пресных вод, содержащих повышенное содержание фтора. Авторы приводят сравнительное содержание фтора в морских и речных водах. По этим данным речные воды в 280 раз богаче фтором, чем морские воды.

Второй этап садки флюорита наступает по мере дальнейшего усыхания морских бассейнов и перехода их в стадию садки калийных солей и первичных боратов.

Ратовкит исследуемых нами нижеказанских отложений, приурочен в основном к известнякам доломитистым и в меньшей мере к известковистым доломитам. Породы эти содержат остатки фауны брахиопод и пелеципод, первичные сульфаты в них отсутствуют. Такой парагенезис указывает на образование ратовкита в бассейне ранней стадии осолонения.

Подводя итоги изложенному выше можно сделать следующие основные выводы:

1. Флюориты в нижеказанских отложениях Куйбышевского Поволжья относятся к пегнитогенным образованиям и встречаются в двух модификациях: а) хорошо окристаллизованными вторичными образованиями, заполняющими трещины и пустоты в породах одновременно с другими вторичными минералами кальцитом и гипсом, и б) первичными образованиями, представленными пылевидной и тонкокристаллической разновидностью — ратовкитом.

2. Вторичные выделения флюорита встречаются редкими находками в разрезе нижеказанских отложений. Выделения ратовкита в основном приурочены к породам известняковой толщи, которые характеризуются слабой степенью доломитизации и наличием остатков морской фауны.

3. Ратовкитовые образования находятся в парагенезисе со слабо-доломитизированными известняками и известковистыми доломитами. Такой парагенезис свидетельствует об образовании его в бассейне ранней стадии осолонения.

4. Максимальные количества ратовкитовых образований обнаружены в кровле известняковой толщи и приурочены к слою плотных фарфоровидных известняков.

5. Фарфоровидные известняки с ратовкитом встречены на нескольких площадях (Яблоневка, Калиновка-Новостепановка и Дергуновка), что указывает на региональное распространение их в пределах Куйбышевского Поволжья. Такое распределение ратовкита может служить одним из коррелятивов при изучении нижеказанских отложений данного региона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б а т у р и н В. П. Флюорит в кунгурских известняках и доломитах Урало-Эмбинской области. ДАН СССР, 19, № 6—7, 1938.
2. Б у ш и н с к и й Г. И. К вопросу о генезисе флюорита в осадочных породах. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 1936.
3. И в а н о в А. П. Средне- и верхнекаменноугольные отложения Московской губ. БМОИП, отд. геол., 35, № 1—2, 1926.
4. К а з а к о в А. В. и С о к о л о в а Е. И. Условия образования флюорита в осадочных породах (Флюоритовая система). Тр. Ин-та геолог. наук АН СССР, сер. геол., вып. 114 (№ 40), 1950.
5. К а р п и н с к и й А. П. О происхождении накопления плавикового шпата в отложениях московского яруса каменноугольной системы. Изв. АН, сер. 6, т. 9, № 15, П. 1915.
6. К р о т о в Б. П. О месторождении флюорита и его генезисе. Зап. Мин. об-ва, вып. 2, 1928.
7. М и р о п о л ь с к и й Л. М. Флюорит в кунгурских отложениях Татарии. ДАН СССР, 25, № 6, 1939.
8. М и р о п о л ь с к и й Л. М. О флюорите и флюоритсодержащих породах в пермских и верхнекаменноугольных отложениях Татарии и Чувашии. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 56—62, 1941.
9. П у с т о в а л о в Л. В. Ратовкит Верхнего Поволжья. Тр. Ломоносовского ин-та АН СССР, 1937.
10. С а м о й л о в Я. В. К минералогии фосфоритовых месторождений. Тр. Ком. по исслед. фосфоритов, вып. 2, 1910.