



ХРОМЖЕЛЕЗИСТЫЕ МЕТАКОЛЛОИДНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ БЕЛЫХ КАРНАЛЛИТИТОВ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

И. И. Чайковский, Е. П. Чиркова, Д. Е. Трапезников

Горный институт УрО РАН, Пермь
ilya@mi-perm.ru

Исследованы морфология и состав метакolloидных оксигидроксидных стяжений из белой карналлитовой породы, образование которой связывается с со складчатой перекристаллизацией гематит- и гётитсодержащего карналлитита в присутствии кислых водородсодержащих рассолов. Предполагается, что такой состав рассолов формируется в результате радиационного окисления изоморфной примеси Fe^{2+} и радиолитизации кристаллизационной воды. Допускается, что первым осаждался хром из сульфатно-хлоридных, а затем железо из хлоридных коллоидов. Старение коллоидных сгустков в восстановительной среде привело к формированию акаганеита и хромистого акаганеита с включениями ковеллина, силицидов и самородно-металлических фаз.

Ключевые слова: Верхнекамское месторождение, поликомпонентные коллоиды, акаганеит, Cr-акаганеит, $Fe_{15}Cr_4Si$, Cr_2Fe .

CR-Fe METACOLLOIDAL NODULES FROM THE WHITE CARNALLITE ROCKS OF THE VERKHNKAMSKOE SALT DEPOSIT

I. I. Tchaikovsky, E. P. Chirkova, D. E. Trapeznikov

Mining Institute of the Ural Branch of RAS, Perm

The morphology and composition of the chromium-ferrum metacolloidal nodules from the white carnallite rocks of the Verkhnekamskoe Deposit were investigated. The white carnallite rocks were formed during a tectogenesis by recrystallization of hematite- and goethite-rich carnallite rocks in the presence of acidic hydrogen-containing brines. The brines composition is determined by radiation oxidation of the isomorphous iron (II) and a radiolysis of the crystallization water. It is assumed that the chromium precipitated from sulfate-chloride colloids and later the iron precipitated from chloride brines. Aging of colloidal clots led to the formation of the akaganeite and Cr-akaganeite with a covellite and native phase inclusions.

Keywords: Verkhnekamskoe Deposit, multicomponent colloids, akaganeite, Cr-akaganeite, $Fe_{15}Cr_4Si$, Cr_2Fe .

Верхнекамское месторождение солей расположено в Предуральском краевом прогибе и представляет собой хорошо стратифицированную линзовидную залежь, состоящую из четырех толщ (снизу вверх): подстилающей галитовой, сильвинитовой, карналлитовой и покровной галитовой. Согласно субгоризонтальное залегание соляных пластов осложнено складчатостью различных порядков. Калийные соли обычно окрашены примесью минералов железа. Первичные сильвиниты имеют красный или розовый цвет, обусловленный различным содержанием гематита. Карналлитовая порода чаще всего красная, красно-оранжевая или оранжевая за счет включений гематита и/или гётита. Реже встречается белый карналлитит, который образует раздувы в сводовой части антиклинальных складок и линзовидные тела вдоль зон послонного срыва (рис. 1). Изучение такой породы, отобранной с северо-западной части шахтного поля 2-го Березниковского рудника [13], показало, что она состоит на 60 % из карналлита, на 20 % — из вторичного сильвина и на 20 % — из галита. Характеризуется равномерно-зернистой структурой, содержит большое количество газовой-жидких включений в интерстициях зерен и обогащена по сравнению с окружающими ее солями водородом и метаном. Структурная позиция белой карналлитовой породы и присутствие зерен вторичного сильвина, образовавшихся вследствие частичного разложения карналлита ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O = KCl + MgCl_2 + 6H_2O$), позволяют объяснить ее формирование локальным дислокационным метаморфизмом (соскладчатый катагенезом) и перекристаллизацией в присутствии насыщенных рас-

солов. Целью наших исследований было выявление минералого-геохимической специфики образования белых карналлититов.

В статье не рассматриваются многократно обсуждаемые в литературе процессы образования вторичных «пестрых сильвинитов», происходящие при полном разложении карналлититов.

Методы и результаты исследований

Исходным материалом послужили пробы весом около 1 кг, отобранные из красных и белых карналлититов. Минералогический анализ полученного нерастворимого остатка позволил наряду с типичными для соляной залежи кристаллами гипса, доломита, целестина, кварца и калиевого полевого шпата выявить в белых карналлититах необычные стяжения оксигидроксидов железа и хрома лепешкообразной формы. Исследование пятнадцати таких стяжений, проведенное на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMN с системой рентгеноспектрального микрозондового анализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20, позволило показать, что в центральной своей части они состоят из плотной однородной массы, разбитой трещинами синерезиса. В краевой части стяжения имеют ажурно-зернистую структуру, обусловленную срастанием призматических кристаллитов и сферолитовых микроагрегатов, на которые нарастают более поздние листоватые индивиды (рис. 2). Согласно результатам рентгеноспектрального микрозондового анализа, рассматриваемые стяжения характеризуются отчетливой зональностью (табл. 1, 2; рис. 3); их вну-

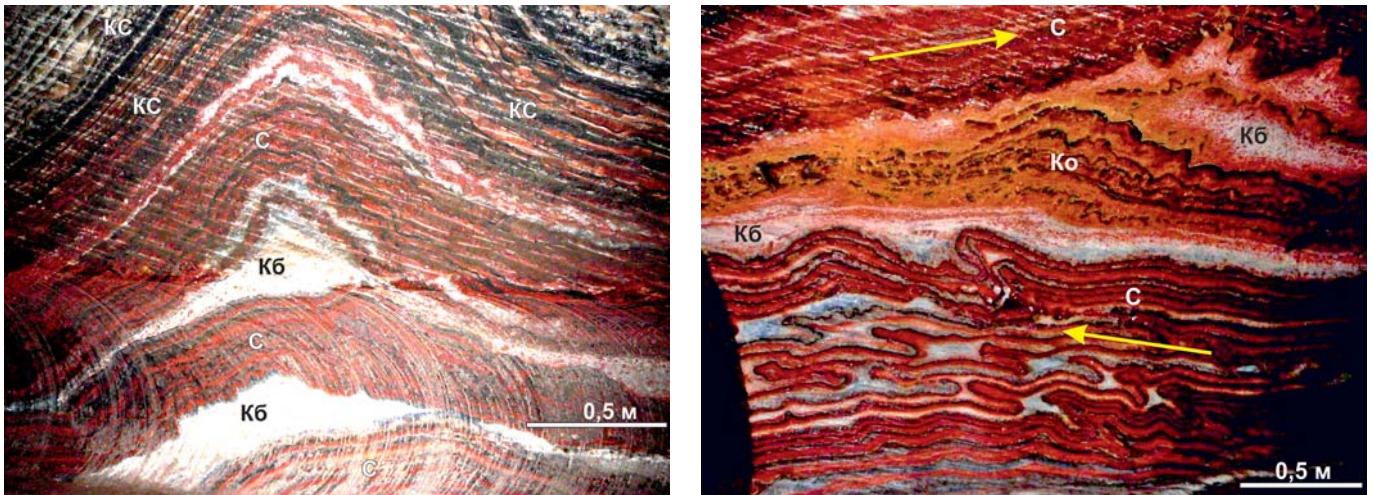


Рис. 1. Структурное положение белых карналлититов в солях пласта АБ. Буквами обозначены каменная соль (Кс), сильвиниты (С), оранжевые (Ко) и белые (Кб) карналлититы. Стрелками показаны направления течения солей

Fig. 1. The location of white carnallites in the bed «AB». The letters indicate a rock salt (кс), sylvinite (с), orange (Ко) and white (Кб) carnallitites. The arrows show the directions of the multidirectional flow of salts

трянная часть имеет хромовый состав с примесью серы, кремния и фосфора, края отличаются преимущественно железистым составом. Кроме того, наблюдается нарастающая на стяжения зернистая микрокорка исключительно железистого состава. В качестве сквозной примеси выступает хлор. Содержание никеля несколько увеличивается при переходе от внутренней части к краям. В наиболее крупных (не менее 500 мкм) стяжениях обнаруживается промежуточная зона хромисто-железистого состава (рис. 4). На поэлементных картах видно, что хро-

мистые участки могут присутствовать не только в центре стяжений, но и в железистой краевой зоне в виде остроугольных реликтовых участков, что говорит о наличии перерыва между временем формирования этих фаз.

На основании полученных данных железистые оксигидроксиды краевой части стяжений могут быть отнесены к акаганеиту — моноклинному β-полиморфу гётита, кристаллохимическую формулу которого представляют либо в традиционном упрощенном виде как $\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$, либо в более сложном — $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+})_8(\text{OH}, \text{O})_{14.75}\text{Cl}_{1.25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

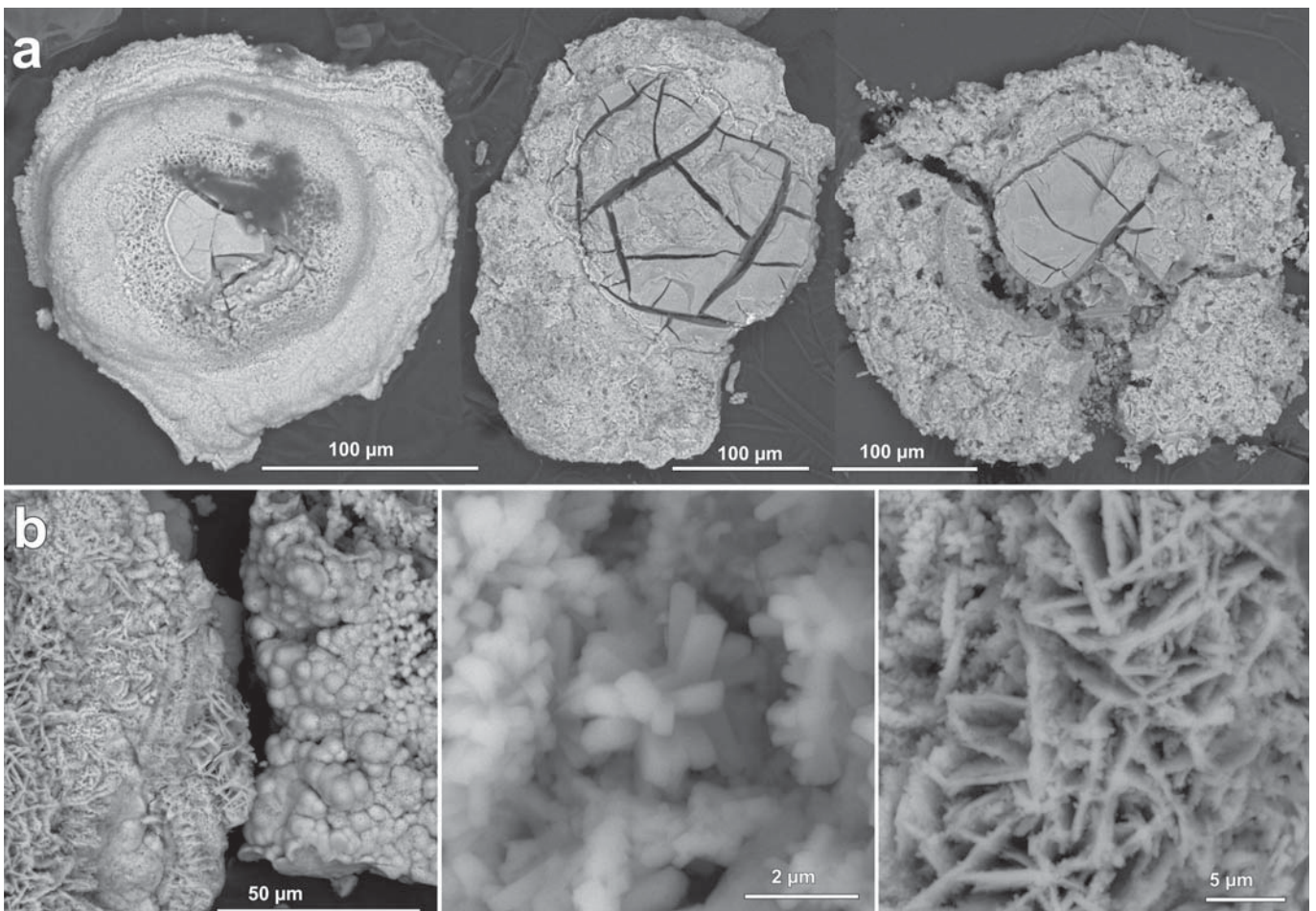


Рис. 2. Зональные стяжения Fe-Cr-оксигидроксидов (а) и детали поверхности железистой каймы (b)

Fig. 2. Zonal units of Fe-Cr oxides-hydroxides (a) and structure of ferrous border (b)

Таблица 1. Представительные данные о химическом составе центральной части стяжений (мас. %)
Table 1. Representative analyses of the nodules central part (wt. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O	41.70	44.16	45.28	47.79	39.21	48.14	48.13	49.06	38.37	32.13
Si	1.12	0.92	0.52	0.58	1.13	1.42	0.74	2.10	1.13	0.80
P	0.15	0.00	0.16	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	2.92	3.47	3.11	2.92	1.80	3.56	2.53	1.29	1.20	1.46
Cl	1.15	3.99	3.42	3.04	4.14	2.42	3.29	4.16	4.20	3.22
Cr	49.73	43.66	40.19	34.17	31.65	27.04	15.47	16.57	20.35	20.69
Fe	3.23	3.80	7.31	11.51	21.12	16.79	29.84	26.82	33.99	40.72
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.80	0.64	0.00	0.00	0.75	0.98

Примечание. 1–6 — центральная (Cr) зона; 7–10 — прицентральная (Cr-Fe) зона. Результаты анализа приведены к 100 %.
Note. 1–6 — central (Cr) zone; 7–10 — near the centre (Cr-Fe) zone. Analyses were normalized to 100 %.

Таблица 2. Представительные данные о химическом составе внешней части стяжений (мас. %)
Table 2. Representative analyses of the nodules outer part (wt. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O	46.37	42.31	44.70	42.58	36.94	35.09	31.90	43.52	38.04	36.48
Si	0.98	0.50	0.62	1.69	0.30	0.44	0.49	0.37	0.28	0.17
S	0.80	0.60	0.66	0.80	0.31	0.80	0.74	0.19	0.19	0.00
Cl	4.98	5.13	5.13	2.33	6.40	2.53	3.67	5.82	5.83	6.09
Cr	7.68	8.51	3.01	1.19	0.00	1.03	0.00	0.00	1.30	0.00
Fe	39.20	42.14	45.88	50.70	55.43	59.20	62.21	50.10	54.36	57.26
Ni	0.00	0.81	0.00	0.72	0.62	0.91	0.99	0.00	0.00	0.00

Примечание. 1–7 — краевая зона, 8–10 — кристаллиты на поверхности.
Note. 1–7 — edge zone, 8–10 — crystallites on the nodule surface

Учитывая баланс зарядов и формульный коэффициент при ионе хлора, формулу можно изобразить в следующем виде: $(\text{Fe}^{3+}_{8-x}\text{Ni}^{2+}_x)\text{O}_8(\text{Cl}_{1.25}\text{OH}_{6.75-x}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Природный $\text{CrO}(\text{OH})$ тоже образует несколько полиморфных модификаций — одну тригональную и две ромбические. Предполагая, что присутствующие в составе стяжений примеси

S, Si, и P представлены механическими включениями фаз ($\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$, SiO_2 и $\text{Fe}[\text{PO}_4]$), которые могли обособиться в процессе старения поликомпонентных коллоидных растворов, эмпирические формулы оксигидроксидных растворов можно представить в следующем виде:

Центральная зона ($n = 35$) — $(\text{Cr}_{4.87-7.57}\text{Fe}_{0-1.02}\text{Ni}_{0-0.27})\text{O}_8(\text{Cl}_{0.26-1.44}\text{OH}_{6.56-7.74}) \cdot (3-22)\text{H}_2\text{O}$;

Промежуточная зона ($n = 5$) — $(\text{Fe}_{4.38-4.78}\text{Cr}_{2.70-3.19}\text{Ni}_{0-0.17})\text{O}_8(\text{Cl}_{0.57-1.18}\text{OH}_{6.82-7.26}) \cdot (2-16)\text{H}_2\text{O}$;

Краевая зона ($n = 26$) — $(\text{Fe}_{6.32-8.00}\text{Cr}_{0-1.40}\text{Ni}_{0-0.16})\text{O}_8(\text{Cl}_{0.52-1.46}\text{OH}_{6.48-7.41}) \cdot (1-13)\text{H}_2\text{O}$;

Зернистая микрокорка ($n = 5$) — $\text{Fe}_{7.75-8}\text{O}_8(\text{Cl}_{1.32-1.46}\text{OH}_{6.54-6.68}) \cdot (3-10)\text{H}_2\text{O}$.

Анализ показывает, что наиболее близкой к теоретической стехиометрии акаганеита получилась формула железистого оксигидроксида, полученная для кристаллитов в зернистой микрокорке. Минералы в собственно стяжениях могут быть определены как хромовый и хромисто-железистый аналоги акаганеита.

Во внутренних частях стяжений выявлены единичные выделения ковеллина состава $\text{Cu}_{0.96-1.06}\text{S}$ (рис. 5) и многочисленные частицы Cr-Fe-силицидов и самородно-металлических фаз (табл. 3, рис. 6), группирующиеся вдоль трещин усыхания. Силициды подразделяются на хромистые, изменяющиеся по составу от CrSi_2 до Me_3Si , и железистые, варьирующие от FeSi_2 до Fe_6Si . Самородно-металлические фазы образуют прерывистый ряд в последовательности $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_3\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_2\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Cr} \rightarrow \text{Fe}$. Эмпирические формулы наиболее часто встречающихся твердых растворов (в скобках частоты встречаемости): 1) $\text{Fe}_{0.68-0.80}\text{Cr}_{0.13-0.27}\text{Si}_{0.01-0.08}\text{Ni}_{0-0.02}$ (70 %); 2) $\text{Fe}_{0.69-0.73}\text{Cr}_{0.14-0.19}\text{Si}_{0.09-0.13}\text{Ni}_{0-0.01}$ (25 %); 3) $\text{Cr}_{0.69}\text{Fe}_{0.29}\text{Si}_{0.02}$ (5 %). Выявленные металлические фазы по составу характеризуются некоторой разупорядоченностью, но в среднем их составы могут аппроксимироваться формулами с целочисленными коэффициентами от $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_4\text{Si}$ до Cr_2Fe .

Обсуждение результатов

Акаганеит является сравнительно редким минералом, образуясь в кислых обстановках, чаще всего в ре-

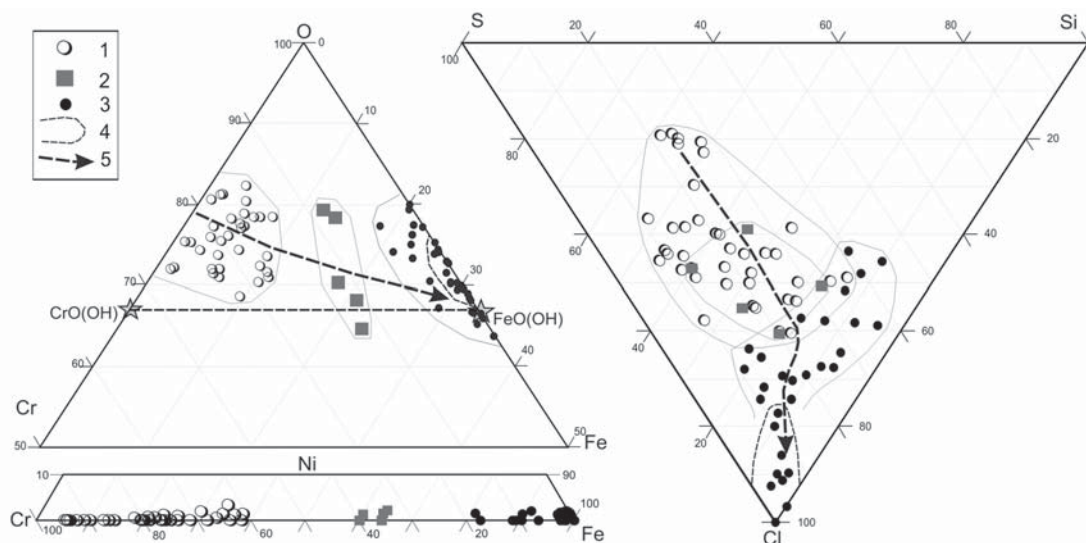


Рис. 3. Химизм оксигидроксида в центральной (1), промежуточной (2) и краевой (3) частях стяжений, а также кристаллитов на их поверхности (4). Стрелкой (5) показано центробежное направление изменения их состава. Звездочки — точки теоретических составов оксигидроксида хрома и железа

Fig. 3. The oxyhydroxides chemistry of the central (1), the intermediate zone (2) and edge (3) parts of the nodules, crystallites on the nodule surface (4). Arrows (5) show the direction of composition changes. Stars demonstrate points of theoretical compositions for chromium and iron oxyhydroxides

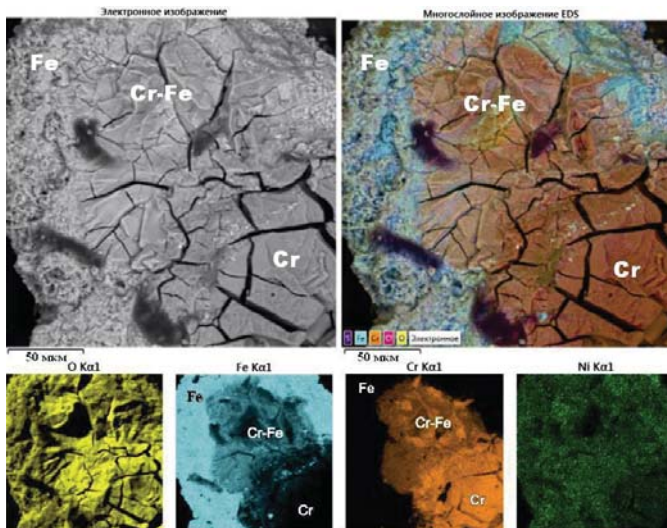


Рис. 4. Неоднородность состава типичного оксигидроксидного стяжения, выявленная с использованием характеристического рентгеновского излучения. Cr, Cr-Fe, Fe — состав микрозон по основным элементам

Fig. 4. The heterogeneity of the composition of a typical contraction oxyhydroxide as identified using the characteristic X-rays. Cr, Cr-Fe, Fe — composition on the main elements of micro-watersheds

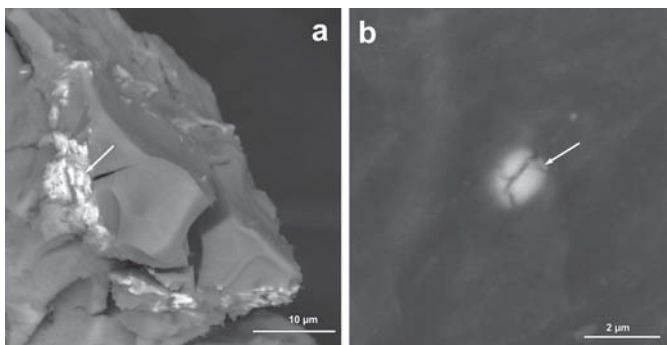


Рис. 5. Включения интерметаллида $Fe_{15}Cr_4Si$ (a) и ковеллина (b) в оксигидроксида хрома

Fig. 5. Inclusions of intermetallic compound $Fe_{15}Cr_4Si$ (a) and covellite (b) in Cr hydroxide

зультате гидролиза $FeCl_3$ [17, 20]. Оксигидроксиды хрома встречаются еще реже. Наиболее известные из них найдены в Республике Гайана, где в составе экзотической породы мерумита были обнаружены тригональный и ромбические полиморфы $CrO(OH)$ — гримальдит, бресуэллит и гвианит, ассоциирующие с эсколаитом (Cr_2O_3), макконелитом ($CuCrO_2$), хромистым ганитом ($Zn(Al,Cr)_2O_4$), пирофиллитом и самородным золотом [19]. Все это дало основание объяснить образование оксигидроксидов

хрома гидролитическим разложением хромсодержащих минералов в гипергенных условиях. Очевидно, что такое же происхождение можно предполагать и в отношении γ -оксигидроксида хрома ($Cr_{0.71}Al_{0.29}O(OH)$), обнаруженного в бокситах Североонежского месторождения [4].

Находки в карналлитовой зоне Верхнекамского месторождения аутигенных гидроксидов алюминия — колломорфных выделений дойлеита или гиббсита ($Al(OH)_3$), кристаллов лесюкита ($Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$) и тунисита ($NaCa_2Al_4(CO_3)_4(OH)_8Cl$), ассоциирующих с каолинитом и алюмофосфатом ряда гояцит — вудхаузит — сванбергит [14, 15], а также почти повсеместное распространение новообразованных кристаллов кварца, реже кристобалита, рутила и анатаза могут свидетельствовать о проявившемся разложении галопелитового алюмосиликатного материала, содержание которого достигает 5 мас. %.

1. Механизмы образования и растворения красящего вещества карналлита

При осаждении карналлита ($KMgCl_2 \cdot 6H_2O$) в его кристаллическую структуру изоморфно входят NH_4 на место калия и Fe^{2+} на место магния [1, 6]. Окисление двухвалентных ионов железа может привести к микрофазовой гетерогенизации карналлита — образованию в нем локальных кристаллографически ориентированных микровыделений гематита, придающих карналлиту так называемый эффект солнечного камня.

Связь оксигидроксидов железа только с зернами калийсодержащих минералов и отсутствие их в сосуществующем галите и галопелитовом материале (глина + ангидрит + карбонаты + органическое вещество) говорит о локальном (внутризерновом) характере проявления процессов окисления, которые могли быть вызваны действием радиационного излучения изотопа K^{40} . Как известно, на таком переходе Fe^{2+} в Fe^{3+} основан ферросульфатный дозиметр Х. Фрикке. Такого рода окисление железа может происходить по схеме $2FeCl_2 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 4HCl + H_2 \uparrow$, даже несмотря на наличие в сильвине и карналлите газо-жидких включений, содержащих газообразные углеводороды и битумоиды. В. П. Савченко [8] рассчитала, что радиационное превращение $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ при среднем содержании образовавшегося в карналлите гематита 0.2 % приводит к высвобождению 855 см³ водорода на 1 кг карналлита. Принимающая участие в реакции вода могла поступать в кристаллы сильвина из межзерновых и захваченных газо-жидких включений, а в карналлите могла быть задействована также его собственная кристаллизационная вода, часть которой высвобождалась при переходе железа в гематит. Радиолиз этой воды [3, 9] и разложение ионов аммония [1] также мо-

Таблица 3. Химический состав силицидов, мас. %
Table 3. The chemical composition of intermetallide compounds, wt. %

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si	4.14	4.97	3.40	6.82	3.94	4.92	5.89	2.34	2.56	6.04
Cr	19.81	16.95	13.54	14.08	12.39	16.50	19.00	16.19	18.63	16.55
Fe	76.05	78.08	81.98	77.80	82.52	77.45	74.11	80.43	77.34	76.51
Ni	0.00	0.00	1.08	1.30	1.15	1.13	1.00	1.04	1.48	0.90
Сумма / Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
№ п/п	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Si	2.82	2.20	2.28	2.06	2.30	1.83	0.75	1.37	1.24	0.70
Cr	25.67	21.68	19.39	19.76	18.78	26.45	16.78	18.93	19.53	68.00
Fe	70.47	75.16	77.02	78.18	77.62	70.61	81.41	78.69	78.00	31.30
Ni	1.04	0.97	1.31	0.00	1.30	1.12	1.06	1.01	1.23	0.00
Сумма / Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

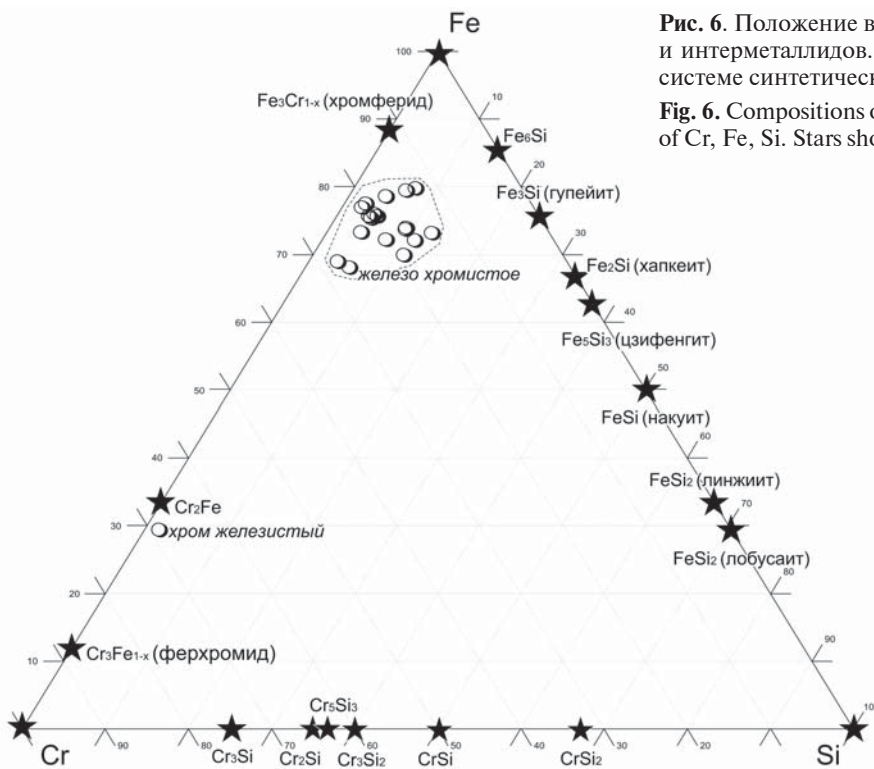


Рис. 6. Положение выявленных в стяжениях Cr-Fe-силицидов и интерметаллидов. Звездочками показаны известные в этой системе синтетические фазы и минералы

Fig. 6. Compositions of the native metal phases represented in terms of Cr, Fe, Si. Stars show known intermetallic phase and minerals

гли приводить к образованию водорода. Продуктами радиолиза [5] являются положительный ион воды (H_2O^+), электрон (e^-), ион гидроксония (H_3O^+), протон (H^+), гидроксильные радикалы ($H\cdot$, $OH\cdot$, $HO_2\cdot$), гидроксил-ион (OH^-), гидратированный электрон (e^-_{aq}) и молекулы H_2 и H_2O_2 , имеющие разную активность и миграционную способность.

На Верхнекамском месторождении широко развиты карналлитовые агрегаты, где чешуйки гематита сохранились только в центральных частях зерен, а краевые окрашены в оранжевый цвет игольчатыми микроиндивидами гётита (рис. 7). Смена гематита гётитом ($Fe_2O_3 + H_2O = 2FeO(OH)$) говорит о проявившейся реакции гидратации в оранжевом карналлите вследствие миграции водных растворов вдоль межзерновых границ внутри карналлитовых пластов.

Вынос почти всего железа из белого карналлитита может говорить о том, что растворы, принимавшие участие в его перекристаллизации, имели кислый характер. Это дает основание предполагать, что в процессе складчатости некоторые продукты окисления железа (HCl , H_2) или радиолиза (H_2 , H^+ , H_3O^+) могли мигрировать с рассолами в сводовые части антиклиналей. Более кислый состав маточных рассолов, сосуществующих с карналлитовыми породами, по сравнению с сильвиновыми (рис. 8) способствовал более интенсивному окислению Fe^{2+} или радиолизу в водосодержащих пластах. Об этом может говорить и более высокое содержание в карналлитовой породе метана и водорода по отношению к сильвиниту (рис. 9).

2. Первоисточник хрома

Исследования гематита и гётита из красных и оранжевых карналлититов методом рентгеноспектрального

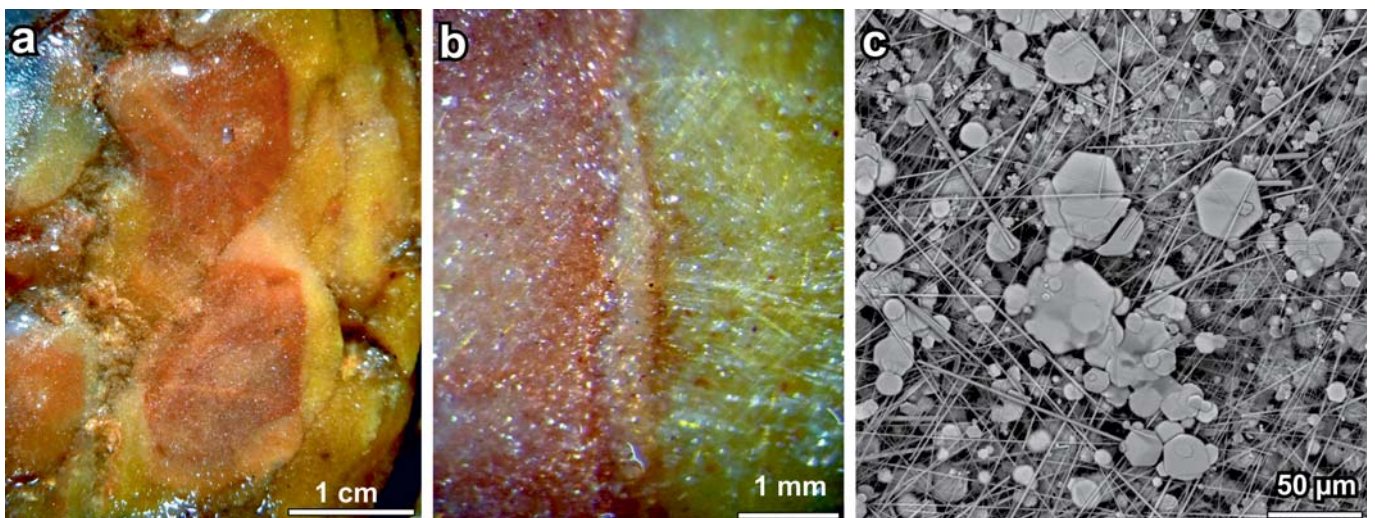


Рис. 7. Карналлитовая порода с зональным распределением красящего вещества (а), контакт между гематитовой и гётитовой зонами (b) и морфология кристаллов гематита и гётита (с)

Fig. 7. Carnallite with zonal distribution of the colouring matters (a), the contact of hematite and goethite zones (b) and the morphology of hematite and goethite crystals (с)

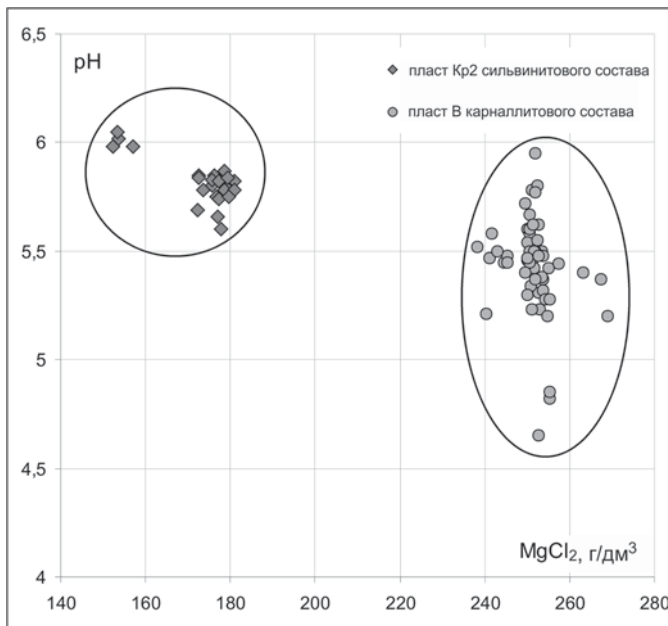


Рис. 8. Вариации pH и $MgCl_2$ в маточных рассолах некоторых сильвинитовых и карналлититовых пластов Березниковского участка Верхнекамского месторождения (построено по данным геологической службы рудника)

Fig. 8. Concentration of $MgCl_2$ versus pH of parent brines from some sylvite and carnallite rocks of the Verkhnekamskoye Deposit

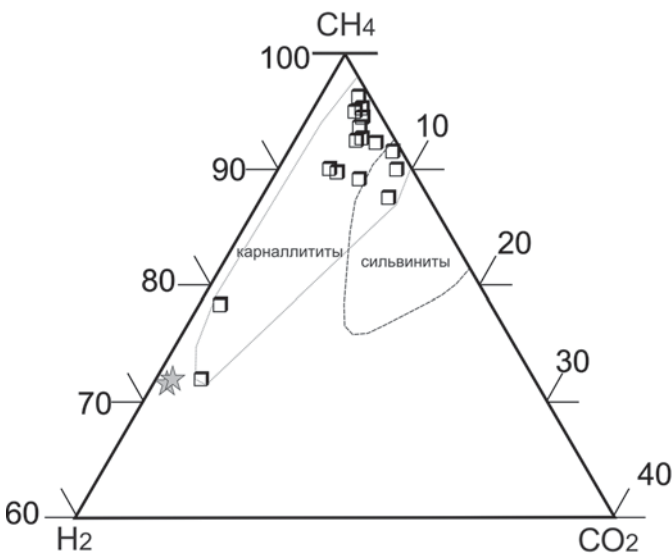


Рис. 9. Состав газовых включений в карналлититах и сильвинитах Верхнекамского месторождения (по [10] с дополнениями). Звездочками показаны составы газов в бесцветном карналлитите

Fig. 9. Composition of included gases from sylvite and carnallite rocks of the Verkhnekamskoye Deposit (based on [10], with additions). Stars show gas compositions from a colorless carnallite.

микронного анализа показали, что в качестве устойчивых примесей в них присутствуют только кремний и алюминий. Хром в анализах не появляется даже эпизодически. Анализ пород Верхнекамского месторождения методом плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS) выявил содержание хрома в солях (галитите, сильвините и карналлитите) — 0.3–0.6 г/т, в сульфатах — 0.7–1.6 г/т, в галопелитовом материале — 50–106 г/т. Возможным источником хрома (и никеля) могли быть глинистые минералы, которые разлагались на более простые оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) за счет сульфатредукционной экстракции Fe, Zn, Cu, Ni и других металлов [16].

Другим источником хрома могла быть растворимая шестивалентная форма, поступавшая в седиментационный бассейн во время соленакопления. Миграция в виде Cr^{6+} , характерная для аридных областей [7], в Предуралье реализовывалась неоднократно, что выразилось в формировании волконскоита в верхнепермских отложениях татарского и казанского ярусов [11], а также полиминеральных агрегатов карбонатов кальция и цинка с хроматофосфатом свинца — вокеленитом — в нижнетриасовых глинах [10]. В первом отмечены бактериоморфные структуры, а во втором — фрагменты кольчатых колоний цианообитов.

В настоящее время биологическая редукция и осаждение хрома широко применяется при очистке промышленных вод [2, 18]. Cr^{6+} может восстанавливаться до трехвалентного ферментативным и неферментативным способами. Ферментативное восстановление хрома осуществляют автотрофные бактерии (*Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Escherichia*, *Thiobacillus* и др.) и мицелиальные грибы. Неферментативное восстановление металлов происходит продуктами жизнедеятельности бактерий, например сероводородом, образующимся в условиях анаэробного сбраживания серосодержащих органических соединений и сульфатредукции. Ограничивающая жизнедеятельность большинства бактерий высокая минерализация (380–420 г/дм³) внутрисолевых рассолов и отсутствие биоморфных структур в хромистой части исследованных оксигидроксидных стяжений позволяет говорить о неферментативном механизме их формирования и связью с галофильными сульфатредуцирующими микроорганизмами.

На Верхнекамском месторождении установлено три этапа проявления сульфатредукции [12]. Индикатором первого является рассеянная (диагенетическая) вкрапленность сульфидов в солях. С складчатым перераспределением рассолов внутри солевой толщи связываются зоны выщелачивания хлоридов магния и калия, а также локальные зоны с пирротиновой минерализацией и/или самородной серой. Гипергенная сульфатредукция с образованием сероводородных вод, серы и сульфидов проявляется и в настоящее время в кровле соляной толщи за счет взаимодействия с атмосферными осадками. Таким образом, из-за присутствия в соляной залежи органики и сульфатов любое появление или пространственная перегруппировка вод приводит к активизации бактериальной деятельности. В целом содержание сульфатов убывает от подстилающей каменной соли к карналлитовой толще, что отражается на количестве образовавшихся сульфидов Fe, Zn, Cu, Ni, Co, As.

Выводы

Ранее предполагалось, что основные изменения минерального состава в соляной толще происходили в водонасыщенном осадке при диагенезе и складчатости, которая приводит к мобилизации флюидной фазы газовой-жидких включений, и в том числе к образованию «пестрых сильвинитов». Оба этих процесса сопровождалась сульфатредукцией, интенсивность которой определялась наличием сульфатов и органического вещества. Поведение красящего вещества карналлититов и повышенное содержание в них водорода свидетельствуют о том, что основные минералообразующие процессы этой части солевого разреза определяются высвобождением кристаллизационной воды и соляной кислоты в ре-



зультате радиогенного окисления изоморфной примеси Fe^{2+} . Появление кислых растворов объясняет образование высокоглиноземистых минералов в карналлитовой зоне за счет галопелитового материала. Нагнетание этих рассолов в структурные антиклинальные ловушки приводит к частичному разложению карналлита, его полной перекристаллизации и выносу основной части железа. Неблагоприятная для миграции Cr^{6+} кислая среда и восстановительные условия могли способствовать осаждению растворимых хроматов и/или разложению хромосодержащих силикатов с образованием оксигидроксидного коллоида с добавочными анионами: SO_4^{2-} , SiO_4^{2-} , PO_4^{2-} , Cl^- . Старение коллоидных сгустков, идущее в направлении формирования Сг-акаганейта, судя по включениям самородных и сульфидных фаз вдоль трещин синерезиса, происходило в присутствии сероводорода и водорода.

Формирование собственно акаганейтовой каймы, как показывает наличие остроугольных фрагментов хромистой фазы, происходило позднее. Меньшее по сравнению с хромовой фазой содержание примесей может говорить об отложении из менее насыщенного коллоидного раствора существенно хлоридного состава. Предполагается, что кроме осаждения за счет эффекта адсорбции происходили и реакции замещения.

Таким образом, для месторождения выявлен еще один минералообразующий процесс, в котором предполагается участие сульфатредуцирующих бактерий, проявившийся в структурных ловушках, где накапливались рассолы, обогащенные продуктами радиоактивного окисления железа (и радиолиза воды).

Работа выполнена в рамках программы УрО РАН «Экстремальные (галогенные и криогенные) процессы в геологической истории Урала: минеральные и геохимические индикаторы», проект № 15-18-5-16.

Литература

1. Appolonov V. N. Происхождение азота в месторождениях калийных солей // Нефтегазоносность регионов древнего соленакопления. Новосибирск: Наука, 1982. С. 153–157.
2. Буракаева А. Д., Русанов А. М., Лантух В. П. Роль микроорганизмов в очистке сточных вод от тяжелых металлов: Метод. пособие. Оренбург: Изд-во Оренбургского ун-та, 1999. 51 с.
3. Вовк И. Ф. О природе водорода в месторождениях калийных солей // Геохимия. 1978. № 1. С. 66–73.
4. Горшков А. И., Демина В. Н., Мохов А. В. и др. Новый γ -гидроксид хрома в бокситовых рудах Североонежского месторождения // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 6. С. 1455–1458.
5. Кабакчи С. А., Булгакова Г. П. Радиационная химия в ядерном топливном цикле. М.: РХТУ, 1997. 96 с.
6. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. С. 204.
7. Перельман А. И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. 528 с.
8. Савченко В. П. Об образовании свободного водорода в земной коре, обусловленном восстановительным действием продуктов радиоактивного превращения изотопов // Геохимия. 1958. № 1. С. 14–21.
9. Сметанников А. Ф. Об образовании водорода при радиолизе кристаллизационной воды карналлита и возможные следствия этого явления // Геохимия. 2011. № 9. С. 971–980.
10. Чайковский И. И., Голдырев В. В. Апоорганические минеральные агрегаты из триасовых отложений Верхне-

камской впадины // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Сб. науч. статей. Пермь: Перм. ун-т. 2004. Вып. 6. С. 64–66.

11. Чайковский И. И., Симакова Ю. С. Частинская группа месторождений // Геологические памятники Пермского края: Энциклопедия / Горный институт УрО РАН. Пермь, 2009. С. 329–334.

12. Чайковский И. И., Калинина Т. А., Коротченкова О. В., Чиркова Е. П. Эвапоритовые месторождения Пермского Прикамья и их минеральные ассоциации // Месторождения камнесамоцветного и нерудного сырья различных геодинамических обстановок (XVI Чтения памяти акад. А. Н. Заварицкого). Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2015. С. 201–206.

13. Чайковский И. И., Трапезников Д. Е., Чиркова Е. П., Каблинов О. С., Иванов О. В. Новая эпигенетическая порода Верхнекамского месторождения солей: структурная позиция, состав и газоносность // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского: Сб. науч. ст. / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2016. Вып. 19. С. 379–386.

14. Чайковский И. И., Чиркова Е. П., Трапезников Д. Е. Каолинит, гоэцит и гидроксиды алюминия — новые высокоглиноземистые минералы Верхнекамского месторождения // Геология и полезные ископаемые Западного Урала: Сб. ст. / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2016. С. 94–97.

15. Чайковский И. И., Коротченкова О. В. Новые хлор- и алюминийсодержащие минералы Верхнекамского месторождения солей // Вестник Пермского университета. Геология, Вып. 2(31) 2016. С. 6–13.

16. Чиркова Е. П., Чайковский И. И. О роли сульфатредукции в минералообразовании на Верхнекамском месторождении солей // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского: Сб. науч. статей / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2012. Вып. 15. С. 79–84.

17. Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Основы минералогии гипергенеза: Учеб. пособие. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.

18. Bopp L., Ehrlich H. Enzymatic reduction of Cr^{6+} by a strain of *Pseudomonas fluorescens* // Abstr. annu. meet. amer. soc. microbial. Washington, D.C., 1980. P. 212–216.

19. Milton C., Appleman D.E., Appleman M.H. et al. Merumite, a complex assemblage of chromium minerals from Guyana//U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. 1976. № 887. P. 1–29.

20. Scheck J., Lemke T., Gebauer D. The role of chloride ions during the formation of akaganite revisited. Minerals: 2015, 5(4): P. 778–787.

References

1. Appolonov V. N. *Proishozhdenie azota v mestorozhdeniyah kaliinykh solei* (Origin of nitrogen in potassium salt deposit). *Neftegazonosnost regionov drevnego solenakopleniya* (Oil content of regions of ancient salt accumulation). Novosibirsk: Nauka, 1982, pp. 153–157.
2. Burakaeva A.D., Rusanov A.M., Lantuh V.P. *Rol mikroorganizmrov v oshistke stochnykh vod ot tyazhelykh metallov* (Role of microorganisms in purification of waste waters from heavy metals). Orenburg University, 1999, 51 pp.
3. Vovk I.F. *O prirode vodoroda v mestorozhdeniyah kaliinykh solei* (Nature of hydrogen in potassium salt deposits). *Geohimiya*, 1978, No. 1, pp. 66–73.



4. Gorshkov A. I., Demina V. N., Mohov A. V. et al. *Novyi γ -gidroksid hroma v boksitovykh rudakh Severoonezhskogo mestorozhdeniya* (New chromium γ -hydroxide in bauxite ores of Severoonezhskoe deposit). *Doklady AN SSSR*, 1991, V. 320, No. 6, pp. 1455–1458.
5. Kabakchi S.A., Bulgakova G.P. *Radiatsionnaya himiya v yadernom toplivnom tsikle* (Radiation chemistry in nuclear fuel cycle). Moscow: RHTU, 1997, 96 pp.
6. Kostov I. *Mineralogiya* (Mineralogy). Moscow: Mir, 1971, pp. 204.
7. Perelman A.I. *Geohimiya* (Geochemistry). Moscow: Vysshaya shkola, 1989, 528 pp.
8. Savchenko V.P. *Ob obrazovanii svobodnogo vodoroda v zemnoi kore, obuslovlennom vosstanovitelnykh deistviem produktov radioaktivnogo prevrascheniya izotopov* (Formation of free hydrogen in earth core, conditioned by reduction action of products of radiation transformation of isotopes). *Geohimiya*, 1958, No. 1, pp. 14–21.
9. Smetannikov A.F. *Ob obrazovanii vodoroda pri radiolize kristallizatsionnoi vody karnallita i vozmozhnye sledstviya etogo yavleniya* (Formation of hydrogen at radiolysis of crystalline water of carnallite and possible consequences of this phenomenon). *Geohimiya*, 2011, No. 9, pp. 971–980.
10. Chaikovsky I.I., Goldyrev V.V. *Apoorganicheskie mineralnye agregaty iz triasovykh otlozhenii Verhnekamskoi vpadiny* (apoorganic mineral aggregates from Triassic sediments of Verhnekamskaya depression). *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii* (Problems of mineralogy, petrography and metallogeny). Collection of articles, Perm, 2004, No.6, pp. 64–66.
11. Chaikovsky I.I., Simakova Yu.S. *Chastinskaya grupa mestorozhdenii* (Chastinskaya group of deposits). *Geologicheskie pamyatniki Permskogo kraya* (Geological memorials of Perm region), Encyclopedia. Mining institute of UB RAS, Perm, 2009, pp. 329–334.
12. Chaikovsky I.I., Kalinina T.A., Korotchenkova O.V., Chirkova E.P. *Evaporitovye mestorozhdeniya permskogo Prikamya i ih mineralnye assotsiatsii* (Evaporite deposits of Permian Kama region and their mineral associations). *Mestorozhdeniya kamnesamotsvetnogo i nerudnogo syrya razlichnykh geodinamicheskikh obstanovok* (Deposits of precious stone and non-ore raw from various geodynamic environments). Ekaterinburg: Fort Dialog-Iset, 2015, pp. 201–206.
13. Chaikovsky I. I., Trapeznikov D. E., Chirkova E. P., Kablinov O. S., Ivanov O. V. *Novaya epigeneticheskaya poroda Verhnekamskogo mestorozhdeniya solei: strukturnaya pozitsiya, sostav i gazonosnost* (New epigenetic rocks from Verhnekamskoe salt deposit: structural position, composition and gas content). *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii* (Problems of mineralogy, petrography and metallogeny). Collection of articles, Perm, 2016, No. 19, pp. 379–386.
14. Chaikovsky I. I., Chirkova E. P., Trapeznikov D. E. *Kaolinit, goyatsit i gidroksidy alyuminiya — novye vysokoglinozemistye mineraly Verhnekamskogo mestorozhdeniya* (Kaolinite, goyazite and hydroxides of aluminum — new clay minerals of Verhnekamskoe deposit). *Geologiya i poleznye iskopaemye Zapadnogo Urala* (Geology and mineral resources of Western Urals), collection of articles, Perm, 2016, pp. 94–97.
15. Chaikovsky I. I., Korotchenkova O. V. *Novye hlori i alyuminiisoderzhaschie mineraly Verhnekamskogo mestorozhdeniya solei* (New chlorine and aluminum containing minerals of Verhnekamskoe salt deposit). *Vestnik of Perm University. Geologiya*, No. 2(31), 2016, pp. 6–13.
16. Chirkova E. P., Chaikovsky I. I. *O roli sulfat-reduktzii v mineraloobrazovanii na Verhnekamskom mestorozhdenii solei* (Role of sulphate-reduction in mineral formation at Verhnekamskoe salt deposit). *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii* (Problems of mineralogy, petrography and metallogeny). Collection of articles, Perm, 2012, No. 15, pp. 79–84.
17. Yahontova L. K., Zvereva V. P. *Osnovy mineralogii gipergeneza* (Basics of hypergenesis mineralogy). Vladivostok: Dalnauka, 2000, 331 pp.
18. Bopp L., Ehrlich H. Enzymatic reduction of Cr⁶⁺ by a strain of *Pseudomonas fluorescens*. *Abstr. annu. meet. amer. soc. microbial*. Washington, D. C., 1980, pp. 212-216.
19. Milton C., Appleman D. E., Appleman M. H. et al. Merumite, a complex assemblage of chromium minerals from Guyana. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 1976, No. 887, pp. 1–29.
20. Scheck J., Lemke T., Gebauer D. The role of chloride ions during the formation of akaganite revisited. *Minerals*, 2015, 5(4), pp. 778–787.