

## МИНЕРАЛОГИЯ, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 549.01

**Новые хлор- и алюминийсодержащие минералы Верхнекамского месторождения солей****И.И. Чайковский<sup>a,b</sup>, О.В. Коротченкова<sup>a,b</sup>**<sup>a</sup>Горный институт Уральского отделения Российской академии наук (ГИ УрО РАН), 614007, Пермь, ул. Сибирская, 78а. E-mail: ilya@mi-perm.ru<sup>b</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: mineral@psu.ru*(Статья поступила в редакцию 25 декабря 2015 г.)*

Лесюкитоподобные фазы формируют пинакоидальные кристаллы, которые по составу образуют два изоморфных ряда: безводная  $Al_3(OH)_8Cl$  – водная  $Al_3(OH)_8Cl \cdot 4H_2O$  фазы и хлоридная  $Al_3(OH)_8Cl \cdot 4H_2O$  – сульфатная  $Al_3(OH)_7(SO_4) \cdot 2H_2O$  фазы. Туниситоподобная фаза представлена мелкими белыми желваками, состоящими из волокнистых и листоватых индивидов с формулой  $(K,Na)_2Ca_4Al_{10}(CO_3)_6(OH)_{12}Cl_2$ . Их образование связывается с разложением алюмосиликатного материала в результате гидролиза или сульфатредукции. Новообразованные кристаллы ректорита  $((K_{0,2}(H_3O)_{0,8})(Al_{1,6}Mg_{0,4})(Si_{3,5}Al_{0,5}) O_{10}(Cl_{0,2}(OH)_{1,8}) \cdot 2(H_2O))$  и иллита  $(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(Cl,OH) \cdot 5H_2O)$ , а также кварца и калиевого полевого шпата на поверхности обломочной гидрослюдистой частицы являются следствием растворения и пространственной перегруппировки элементов. Присутствующий в них хлор коррелирует с калием, что позволяет предполагать присутствие KCl в виде структурных модулей. Все это указывает на то, что в соляной толще происходит известная реакция взаимодействия глиноземистых минералов не только с калием, но и хлором, и сульфат-ионом.

Ключевые слова: *Верхнекамское месторождение, соли, лесюкит, тунисит, ректорит, калиевый монтмориллонит, иллит, новообразованные минералы в солях.*

DOI: 10.17072/psu.geol.31.6

Проблема алюминия в солях кроется в его низкой подвижности. В Соликамский эвапоритовый бассейн он мог попадать только в составе обломочного материала, главным образом в виде хлорита и глинистых минералов [3]. Кристаллизация калиевого полевого шпата (адуляра) в сильвинитовой зоне Верхнекамского месторождения, обнаруженного В.Н. Аполлоновым [1], была следствием реакции силикатного материала с рассолом, обогащенным калием. Было даже высказано предположение, что иллит и хлорит гало-

пелитов являются аутигенными, сформировавшимися при взаимодействии рапы, насыщенной K и Mg, с терригенными глинистыми минералами [4]. Однако это не подтверждалось обломочной формой зерен и их распространением по всему разрезу месторождения – как в подстилающей каменной соли, так и сильвинитовой, и карналлитовой зонах.

Позднее в соляной толще были зафиксированы еще несколько глиноземистых минералов (альбит, анальцим и мейкснерит), свидетельствующих об активной

трансформации алюмосиликатного материала в соляной толще [5–7].

При изучении нерастворимого остатка пород скв. 704/1, пробуренной в 2013 г. на Половодовском участке Верхнекамского месторождения солей (Пермский край), были выявлены новые для месторождения аутигенные алюминийсодержащие минералы: двойные гидроксиды и слоистые силикаты. На базе ГИ УрО РАН проведено их изучение с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 LMH (Tescan) с системой энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20.

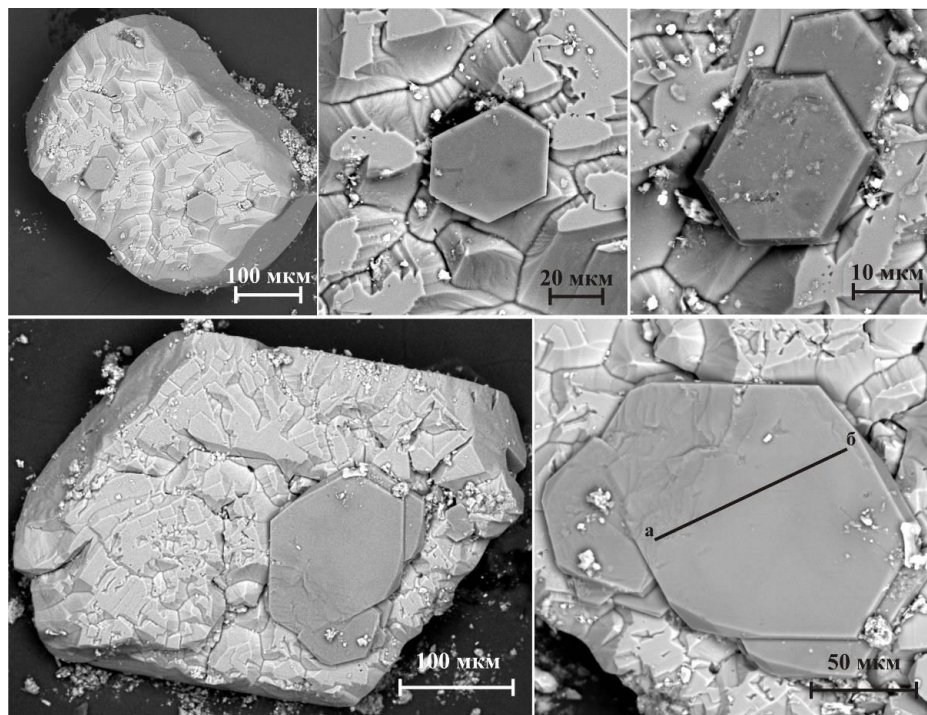
### Лесюкитоподобные фазы

На глубине 259,9–260,2 м, отвечающей пласту Г, на двух зернах доломита с блочной поверхностью зафиксированы три пинакоидальных кристалла высокоглиноземистого хлорсодержащего минерала (рис. 1, табл. 1), близкого по составу к лесюкиту ( $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), обнаруженно-

му среди fumarольных продуктов извержения вулкана Толбачик [2].

Под действием электронного луча происходит «выгорание» минерала, что свидетельствует о содержании в его составе кристаллизационной воды или гидроксил-иона. Профилирование (рис. 1, профиль аб) поверхности третьего кристалла, содержащего хлор и серу (рис. 2), показало зональное распределение этих компонентов и наличие между этими анионами ( $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ ) обратной зависимости, что говорит о вхождении в одну структурную позицию.

Пересчет анализов и построение треугольной диаграммы позволили сопоставить исследованные фазы с известными в настоящее время минералами ([www.mindat.org](http://www.mindat.org)) и показать двумодальное распределение составов (рис. 3). Первая группа хлорсодержащих анализов формирует ряд безводная  $\text{Al}_3(\text{OH})_8\text{Cl}$  – водная  $\text{Al}_3(\text{OH})_8\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  фазы.



**Рис. 1.** Морфология трех кристаллов лесюкитоподобной фазы (верхний ряд – хлоридные, нижний – хлоридно-сульфатный). Черной линией показан профиль аб

Таблица 1. Химический состав лесюкитоподобной фазы\*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
В массовых процентах									
O	61,08	50,76	61,72	56,20	53,75	64,65	60,34	65,03	61,88
Al	28,18	30,66	26,31	29,23	29,86	24,64	28,02	27,31	26,86
S	0,48	0,00	0,37	0,21	0,00	0,00	3,73	6,23	4,04
Cl	10,27	18,58	11,60	14,36	16,39	10,70	7,91	1,43	7,22
В формульных единицах									
Al	3,10	2,74	2,97	2,90	2,82	3,01	3,01	3,25	3,00
S	0,04	0,00	0,04	0,02	0,00	0,00	0,34	0,62	0,38
Cl	0,86	1,26	1,00	1,08	1,18	0,99	0,65	0,13	0,61
O	11,32	7,64	11,74	9,40	8,56	13,30	10,95	13,04	11,67

\* Нормировано на безводный состав. 1–3 – первый кристалл, 4–6 – второй, 7–9 – третий.

Вторая группа – хлоридная  $\text{Al}_3(\text{OH})_8\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – сульфатная  $\text{Al}_3(\text{OH})_7(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  фазы. То есть вариации состава обусловлены как сменой дополнительного иона (Cl,  $\text{SO}_4$ ), так и вариациями количества молекул воды даже в пределах одного кристалла.

Срастание этих фаз с «блочным» доломитом, который является переходной формой от диагенетических гладкогранных кристаллов к поздним пинакоидальным, указывает на эпигенетическую природу этой минерализации. Наличие зональности может говорить о том, что активность хлор- и сульфат-иона при этом неоднократно изменялась. Значительные вариации содержания сульфат-иона (0–0,81 форм. ед.) и хлора (0–0,05) зафиксированы и в мейкснерите – двойном слоистом гидроксиде из карналлитовой зоны этой же скважины [7].

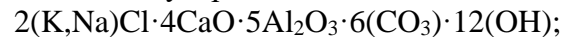
### Туниситоподобная фаза

В кровле карналлитового пласта В на глубине 266,1–268,1 м зафиксированы мелкие (0,3–0,6 мм) желваки белого цвета, состоящие из волокнистых и листоватых индивидов (рис. 4). Их состав (табл. 2, рис. 5) наиболее близок к туниситу с формулой  $\text{NaCa}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_8\text{Cl}$ . В отечественной литературе тунисит еще известен как славянскит, названный по месту

находки в гидротермальной жиле в соляном штоке Славянского месторождения (Донбасс, Украина).

Исследуемая фаза, как и тунисит, характеризуется таблитчато-листоватым обликом кристаллов, но от последнего отличается более высоким содержанием алюминия – пять формульных единиц против четырех в тунисите. Попытка сбалансировать формулу показывает, что наиболее оптимальной является следующая форма записи:

– молекулярная:



– кристаллохимическая:

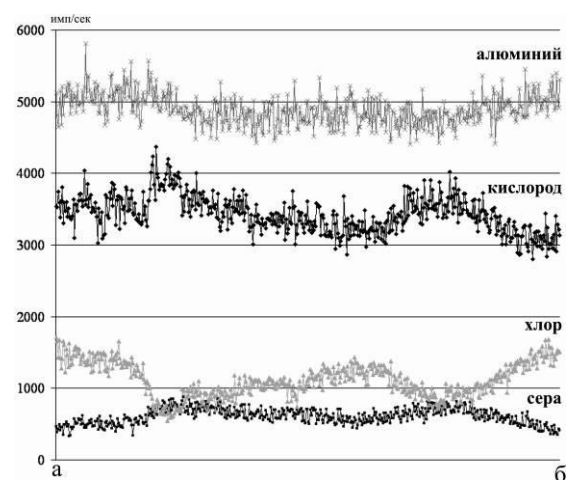
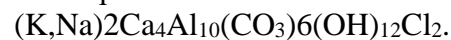
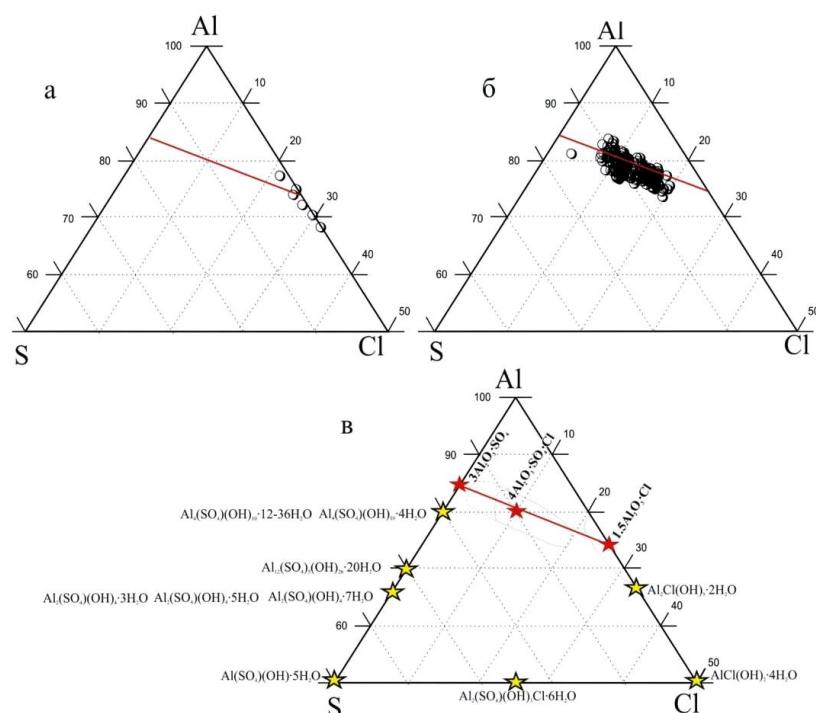
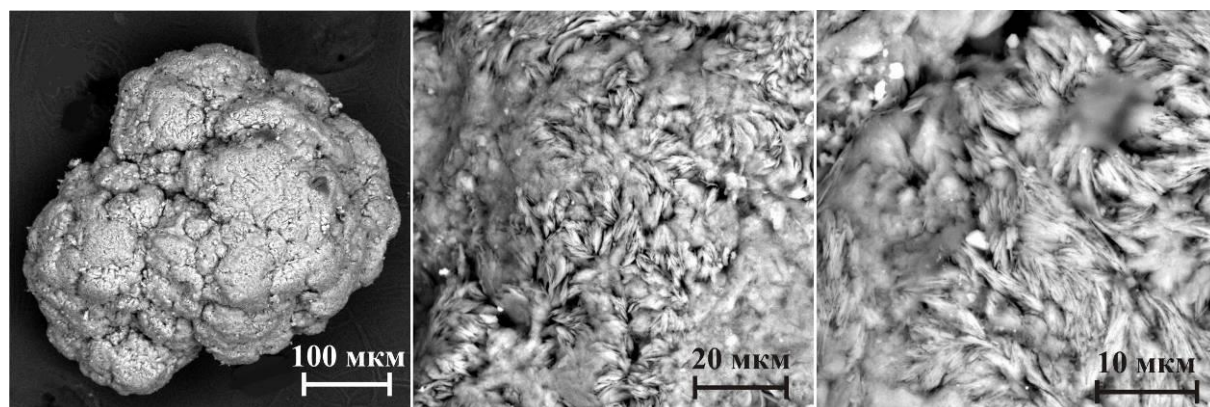


Рис. 2. Распределение элементов вдоль профиля аб



**Рис. 3.** Соотношение S-Al-Cl в исследованных хлоридных (а) и хлоридно-сульфатных (б) фазах и их сопоставление с известными минералами (в). Желтыми звездочками показаны известные минералы и их формулы, красными – крайние и промежуточные члены исследованного изоморфного ряда



**Рис. 4.** Желвак туниситоподобной фазы и детали поверхности

**Таблица 2.** Химический состав туниситоподобной фазы

Химический элемент	1	2	3	4	1	2	3	4
	В массовых процентах				В формульных единицах			
O	58,64	58,54	58,88	58,33	49,16	49,16	49,04	48,68
Na	3,23	2,7	3,8	3,45	1,88	1,58	2,20	2,00
Al	19,52	20,32	19,52	19,13	9,70	10,12	9,64	9,47
Cl	5,44	5,55	5,26	5,37	2,06	2,10	1,98	2,02
K	1,54	1,3	1,27	1,71	0,53	0,45	0,43	0,58
Ca	11,43	11,2	11,27	11,77	3,83	3,75	3,75	3,92

\* См. примечание к табл. 1.

## Гидрослюдистые минералы

Обломочная гидрослюда в виде уплотненных частиц с неровными краями зафиксирована практически во всем разрезе соляной толщи, кроме низов (ниже 365 м) подстилающей каменной соли. В нижней

части пласта В на глубине 280,2–280,4 м на поверхности такой частицы в ассоциации с идиоморфными кристаллами кварца и калиевого полевого шпата зафиксированы новообразованные пластинчатые образования, также относящиеся к подсемейству гидрослюдов (рис. 6).

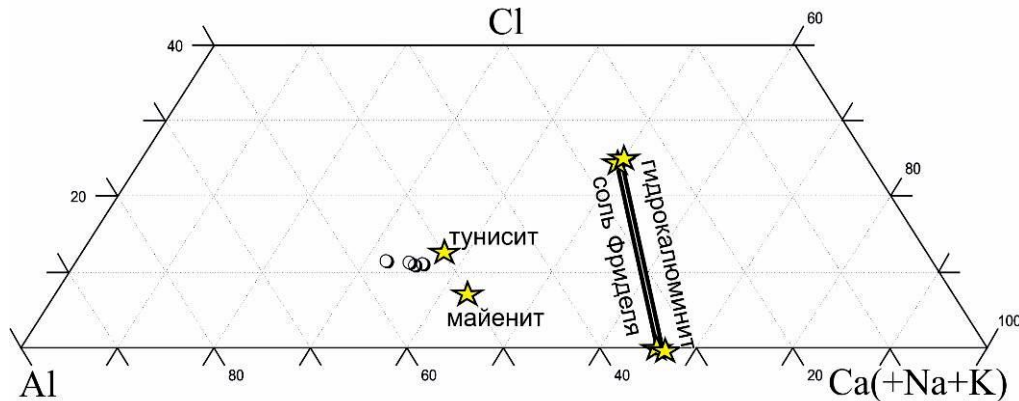


Рис. 5. Положение составов исследуемой фазы на диаграмме Al-Cl-Ca(Na+K)

По химическому составу обломочные частицы отвечают тетракремнистой гидрослуде (калиевому монтмориллониту), а

новообразованные фазы – высококремнистой (ректорит) и обычной (иллит) (табл. 3).

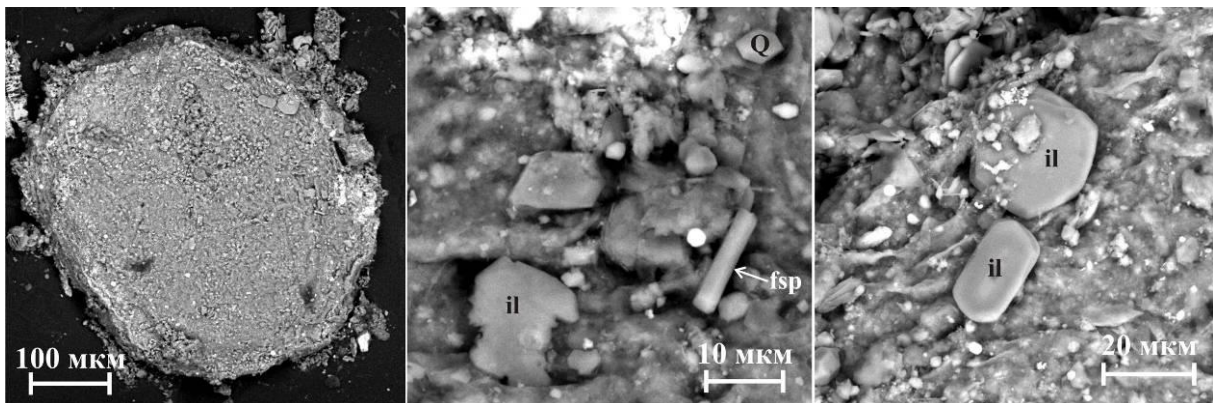


Рис. 6. Обломочная частица гидрослюдистого минерала с новообразованными кристаллами иллита (il), калиевого полевого шпата (fsp) и кварца (Q)

Таблица 3. Химический состав гидрослюдистых минералов, мас. %\*

	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3
O	54,9	47,02	46,05	55,2	55,52	54,57	54,7	50,2	52,64	42,29
Mg	4,61	4,18	5,69	2,71	2,57	2,07	0,17	0,22	0	0
Al	7,58	7,89	8,12	12,86	13,16	13,21	16,99	15,66	15,96	20,92
Si	27,57	31,92	33,39	23,94	23,71	22,75	17,69	16,76	18,15	23,12
Cl	0	0,24	0,12	1,59	1,27	2,47	5,43	9,01	6,7	6,06
K	1,79	2,19	1,77	1,68	1,87	3,21	4,81	7,95	6,55	6,19
Fe	2,76	5,14	3,86	1,55	1,4	1,19	0,2	0,2	0	0,37
Ti	0	0,37	0,32	0	0	0	0	0	0	0

\*1 – обломочные частицы (калиевый монтмориллонит); 2, 3 – новообразованные кристаллы ректорита (2) и иллита (3)

Составы исследованных гидрослюдов могут быть выражены следующими формулами:

- калиевый монтмориллонит  $(K_{0,2}(H_3O)_{0,8})(Al_{1,0}Mg_{0,8}Fe_{0,2})(Si_{4,0}O_{10})$ ;
- ректорит  $(K_{0,2}(H_3O)_{0,8})(Al_{1,6}Mg_{0,4})(Si_{3,5}Al_{0,5})O_{10}(Cl_{0,2}(OH)_{1,8}) \cdot 2(H_2O)$ ;
- иллит  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(Cl,OH) \cdot 5H_2O$ .

От обломочных частиц к новообразованным происходит увеличение содержания калия, алюминия, воды и соответ-

ственно уменьшение магния, железа и кремния (рис. 7). Вынос кремния и магния из гидрослюдов обычно связывается с процессами их выветривания, а рост содержания калия происходит только в условиях его высокой активности. Прямая связь (1:1,2) последнего с содержанием хлора (рис. 8) может говорить не только об их совместном вхождении в межслоевые промежутки, но и о наличии определенной стехиометрии между ними.

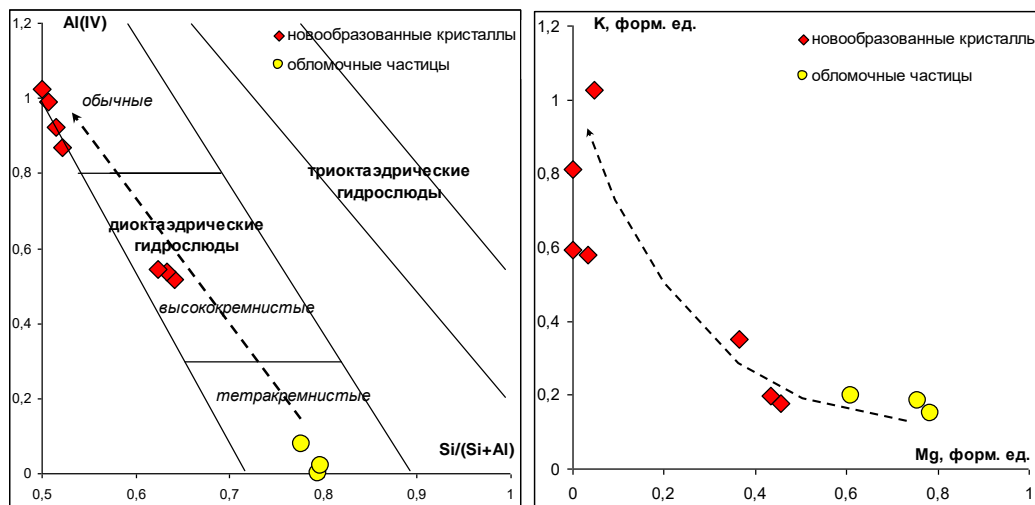


Рис. 7. Типизация и эволюционные тренды минералов из группы гидрослюдов

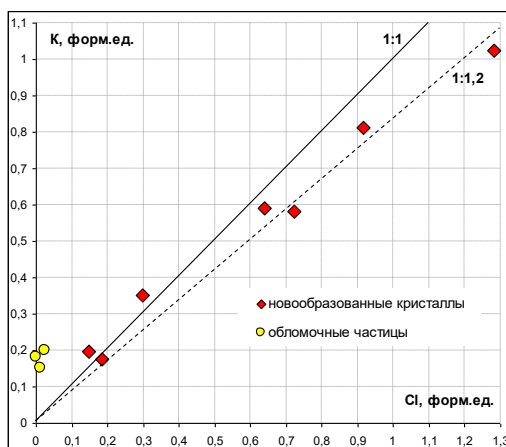


Рис. 8. Соотношение калия и хлора в исследованных гидрослюдах

### Обсуждение результатов

Образование высокоглиноземистых гидроксидов, безусловно, связано с разложением алюмосиликатного материала.

Однако его причиной может являться как гидролиз, так и предложенный ранее механизм сульфатредукции [8], приводящий к экстракции из глинистых минералов металлов и разложению их структуры. Одновременная кристаллизация этих фаз с «блочным» доломитом, который является переходной формой от диагенетических гладкогранных кристаллов к поздним пинакоидальным, может говорить об эпигенетической природе этой минерализации.

Образование ректорита и иллита на поверхности обломочной гидрослюдистой частицы происходит не за счет трансформации последней, а в результате растворения и пространственной перегруппировки элементов. Об этом же свидетельствует соседство с новообразованным калиевым полевым шпатом и кварцем. При этом магний, несмотря на его высокое содержание в карналлитовом пласте В, в

кристаллическую решетку гидрослюды не входит, а хлор коррелирует с калием, что позволяет предполагать присутствие КСl в виде структурных модулей.

Ранее считалось, что глиноземистые минералы в условиях солеродного бассейна взаимодействуют только с катионами (калий, натрий, кальций) [1, 5, 6]. Однако выявленные минеральные фазы свидетельствуют о взаимодействии алюмосиликатного материала еще и с хлором, и сульфат-ионом. Морфология минералов говорит об их формировании на стадии эпигенеза. Таким образом, новообразование алюминийсодержащих минералов происходит в результате реакции как на катионном, так и анионном уровне.

*Исследования выполнены в рамках проекта УрО РАН № 15-18-5-16 «Экстремальные (галогенные и криогенные) процессы в геологической истории Урала: минеральные и геохимические индикаторы».*

#### Библиографический список

1. Аполлонов В.Н., Барсанов Г.П. и др. О полево-шпате галопелитов Верхнекамского месторождения // Доклады АН СССР. 1975. Вып. 225. С. 908–910.
2. Вергасова Л.П., Степанова Е.Л., Серафимова Е.К., Филатов С.К. Лесюкит  $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$  – новый минерал вулканических эксгаляций // ЗВМО. 1997. № 2. С. 104–110.
3. Джиноридзе Н.М., Аристаров М.Г., Поликарпов А.И. и др. Петротектонические основы безопасной эксплуатации Верхнекамского месторождения калийно-магниевого солей. Соликамск, 2000. 400 с.
4. Поликарпов А.И., Поляковский В.Я., Мелкова Н.В. О значении аутигенных калиевых полевых шпатов в породах соляно-мергельной толщи Верхнекамского калийного месторождения // Записки ВМО. 1979. Ч. 108. С. 471–475.
5. Чайковский И.И., Чиркова Е.П. Аутигенные полевые шпаты Верхнекамского месторождения солей // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: сб. науч. статей / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2013. Вып. 16. С. 68–74.
6. Чайковский И.И., Чайковская Е.В. Анальцит Верхнекамского месторождения солей // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2013): материалы минералогического семинара с международным участием / ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. 2013. С. 154–157.
7. Чайковский И.И., Чайковская Е.В. Бишофит, кристобалит и мейкснерит Верхнекамского месторождения солей // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: сб. науч. ст. / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2015. Вып. 18. С. 133–144.
8. Чиркова Е.П., Чайковский И.И. О роли сульфат-редукции в минералообразовании на Верхнекамском месторождении солей // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: сб. науч. ст. / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2012. Вып. 15. С. 79–84.

## New Chlorine- and Aluminum-Bearing Minerals from the Verkhnekamskoye Salt Deposit

I.I. Chaikovsky<sup>a,b</sup>, O.V. Korotchenkova<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Mining Institute of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 78-a Sibirskaya Str., Perm 614007, Russia E-mail: ilya@mi-perm.ru

<sup>b</sup>Perm State University, 15 Bukireva Str., Perm 614990, Russia E-mail: mineral@psu.ru

Lesukite-like phases occur as pinacoidal crystals forming two isomorphic series: an anhydrous  $(Al_3(OH)_8Cl)$ –hydrous  $(Al_3(OH)_8Cl \cdot 4H_2O)$  phases and a chloride

(Al<sub>3</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl×4H<sub>2</sub>O)–sulphate (Al<sub>3</sub>(OH)<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O) phases. Tunisite-like phase forms a small white nodules, consisting of fibrous and scaly individuals ((K,Na)<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>Al<sub>10</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>). They formed due to decomposition of the aluminosilicate material during hydrolysis or sulfate reduction. The newly-formed rectorite ((K<sub>0,2</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>0,8</sub>)(Al<sub>1,6</sub>Mg<sub>0,4</sub>)(Si<sub>3,5</sub>Al<sub>0,5</sub>)O<sub>10</sub>(Cl<sub>0,2</sub>(OH)<sub>1,8</sub>)·2(H<sub>2</sub>O)) and illite (KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(Cl,OH)·5H<sub>2</sub>O) crystals (a quartz and a potassium feldspar also) found on the surface of the detrital hydromica grains are a result of the dissolution and the spatial rearrangement of elements. Chlorine correlates with potassium that suggests the presence of KCl in the form of structural modules. All of these findings indicate that aluminous minerals react with not only a potassium but with chlorine and sulfate ions as well.

Key words: *Verkhnekamskoye Deposit, salt, lesukite, tunisite, rectorite, potassium montmorillonite, illite, newly-formed minerals in a salt.*

### References

1. Apollonov V.N., Barsanov G.P. et al. 1975. O polevom shpate galopelitov Verkhnekamskogo mestorozhdeniya [About a feldspar from halopelites of the Verkhnekamskoye Deposit]. Doklady AN SSSR. 225: 908–910. (in Russian)
2. Vergasova L.P., Stepanova E.L., Serafimova E.K., Filatov S.K. 1997. Lesyukit Al<sub>2</sub>(OH)5Cl·2H<sub>2</sub>O – novyy mineral vulkanicheskikh ekskalyaciy [Lesukite Al<sub>2</sub>(OH)5Cl·2H<sub>2</sub>O – a new mineral from volcanic exhalation]. Zapiski VMO. 2: 104–110. (in Russian)
3. Dzhinoridze N.M., Aristarov M.G., Polikarpov A.I. et al. 2000. Petrotektonicheskie osnovy bezopasnoy ekspluatatsii Verkhnekamskogo mestorozhdeniya kaliyno-magnievyykh soley [The petrotectonic basics of safe operation of the Verkhnekamskoe potassium-magnesium salt deposit]. Solikamsk, p. 400.
4. Polikarpov A.I., Polyakovskiy V.Ja., Melkova N.V. 1979. O znachenii autigennykh kalievyykh polevykh shpatov v porodakh solyano-mergelnoy tolshchi Verkhnekamskogo kaliynogo mestorozhdeniya [About the importance of authigenic potassium feldspars from the salt-marl beds of the Verkhnekamskoye potash deposit]. Zapiski VMO. 108: 471–475. (in Russian)
5. Chaykovskiy I.I., Chirkova E.P. 2013. Autigennye polevye shpaty Verkhnekamskogo mestorozhdeniya soley [Authigenic feldspar of the Verkhnekamskoye salt deposit]. In Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Sb. nauch. statey. Perm. gos. univ., Perm, 16: 68–74. (in Russian)
6. Chaykovskiy I.I., Chaykovskaya E.V. 2013. Analtsim Verkhnekamskogo mestorozhdeniya soley [Analcsime of the Verkhnekamskoye salt deposit]. In Sovremennye problemy teoreticheskoy, eksperimentalnoy i prikladnoy mineralogii (Yushkinskie chteniya-2013): materialy mineralogicheskogo seminarra s mezhdunarodnym uchastiem. IG Komi NC UrO RAN, Syktyvkar, pp. 154–157. (in Russian)
7. Chaykovskiy I.I., Chaykovskaya E.V. 2015. Bishofit, kristobalit i meixsnerit Verkhnekamskogo mestorozhdeniya soley [Bischofite, cristobalite and meixnerite of the Verkhnekamskoye salt deposit]. In Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Sb. nauch. st. Perm. gos. un-t, Perm, 18: 133–144. (in Russian)
8. Chirkova E.P., Chaykovskiy I.I. 2012. O roli sulfat-reduktzii v mineraloobrazovanii na Verkhnekamskom mestorozhdenii soley [About the role of sulphate-reduction in the mineral formation at the Verkhnekamskoe salt deposit]. In Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Sb. nauch. st. Perm. gos. univ., Perm, 15: 79–84. (in Russian)