



ГИПЕРГЕННАЯ СУЛЬФАТНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ НА КЕЛЛОВЕЙСКИХ ГЛИНАХ РЕКИ УХТЫМ (ЗАПАДНОЕ ПРИТИМАНЬЕ)

К. г.-м. н.

В. В. Хлыбов

В долине р. Ухтым (правый приток р. Яренги, Архангельской области) широко развиты среднеюрские отложения, представленные главным образом песками и глинами. Во время полевых работ на обнажении вблизи ручья Лунмич (правый приток Ухтыма) наше внимание привлек налет мелких (0.5—1.0 мм) натечных глобулярных образований белого цвета на черно-бурых глинах в верхней части обнажения. Небольшое количество этих образований нам удалось собрать (обр. 1). Рентгеноструктурный анализ образца (рис. 1, а) ($d = 4.80, 3.49, 4.32, 5.45, 3.96$) показал, что это пиккерингит $MgAl_2(SO_4) \cdot 22H_2O$ ($d = 4.82, 3.51, 4.32, 3.79, 3.97$ по ASTM). Тогда же, при продвижении вниз по Ухтыму было замечено, что на одном из обнажений, сложенном темно-бурыми и черными глинистыми породами (J₂cl), выделяется белой полосой слой мощностью 20—25 см, выдержанный по простиранию всего обнажения и принятый нами за маркирующий для келловея в этом регионе. При описании обнажения было установлено, что слой представляет собой сплошной пласт плоских плитковидных сидеритовых конкреций; а плоскости конкреций, выходящие на дневную поверхность, покрыты сплошной “щеткой” из тончайших светлых кристалликов, благодаря чему приобрели белесую окраску. Кроме того, многочисленные высыпки конкреций пирита и обломки пиритизированной углефицированной древесины в осypi в нижней части обнажения также покрыты светлым налетом, представленным все теми же белыми прозрачными кристалликами.

Однако на обнажении с аналогичным геологическим разрезом, расположенном непосредственно за излучиной Ухтыма, сидеритовый слой светлым оттенком не выделялся. Какого-либо объяснения этому явлению вначале не нашлось. Но неожиданно вопрос разрешился достаточно просто. Дело в том,

К. г.-м. н.

Ю. С. Симакова

cryst@geo.komisc.ru

что тот полевой сезон был жарким, сухим, и за весь июнь не выпало ни капли дождя. Но уже к концу сезона, как раз при работе на этом обнажении ночью прошел сильный продолжительный дождь. И наутро белый цвет на сидеритовом слое исчез. При близком рассмотрении оказалось, что исчезновение налета вызвано отсутствием кристаллической “щеточки”, также пропал и белый налет на пиритовых конкрециях. Тогда и возникло естественное предположение, что в данном случае мы имеем дело с некими растворимыми минералами. Чтобы удостовериться в этом, отобранные дождя кристаллы были помещены в кружку с водой, и через некоторое время они полностью растворились.

Оставалась неясной ситуация со вторым обнажением, где подобная минерализация отсутствовала. Эту проблему удалось решить во время камеральной работы. При нанесении на карту элементов залегания слоя выяснилось, что первое обнажение, обращенное на южную сторону, в течение лета получало больше солнечной энергии, что являлось одной из причин кристаллизации минералов из растворов, насыщенных ионами серы.

Тем самым нам удалось наблюдать одно из редких и доселе не отме-

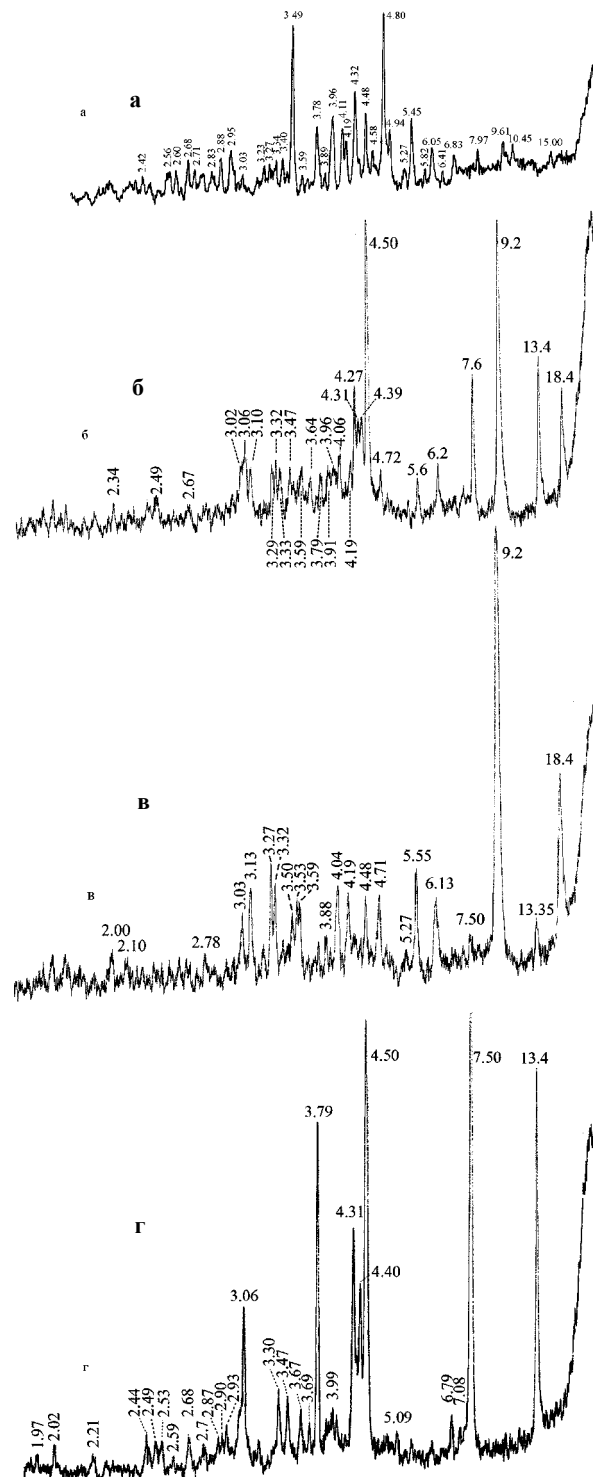


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: а — обр. 1 (пиккерингит), б — обр. 2, в — обр. 2' (алюмокопиапит), г — обр. 3

Результаты рентгенофазового анализа обр. 2 и 2' (пакет программ "Structure")

Обр. 2'		Обр. 2		20-659 Алюмокопиапит (Mg, Al)(Fe, Al) ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O		13-259 Монтмориллонит Na _{0,3} (Mg, Al) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O		27-245 Ромбоклаз FeH(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
18.4	40	18.4	34	18.10	80				
13.35		13.40	50			13.600	100		
9.2	100	9.20	100	9.20	100			9.5	100
7.50	1	7.60	30						
				7.13	5				
				6.82	10				
6.13	15	6.20	14	6.51	5				
5.55	15	5.60	10	5.58	80				
5.27	1	5.27	1	5.32	30			5.20	8
4.71	12	4.72		4.68	30	4.470		4.74	25
4.48	12	4.50	100	4.48	20	4.471	18		
		4.39	24	4.31	20				
		4.31	24						
		4.27	40						
4.19	13	4.19	8	4.20	30			4.21	35
4.04	15	4.06	10	4.06	30			4.05	45
		3.95	4						
3.88	1	3.91	4	3.88	10				
		3.79	3						
		3.64	3						
3.59	8	3.59	4	3.58	50				
3.53	8	3.53		3.50	50				
		3.47	10	3.45	10				
3.3	12	3.32	10	3.36	5	3.340	10		
3.27	30	3.29	10	3.29	5	3.230	10		
				3.22	10				
3.13	15	3.10	9	3.14	5				
3.03	8	3.06	20	3.04	10				
		3.02	2	2.92	10				
2.78	1	2.67	2	2.83	5				
2.10	1	2.49	3	2.67	10				
2.00	2	2.34	2	2.50	5				

ченных в регионе природных явлений — обильную поверхностную минерализацию на глинах и выявить растворимость новообразований в воде. Ничего подобного не приходилось видеть и геологу ВГРЭ С. Н. Митякову при проведении им съемочных работ в соседнем районе — в бассейне р. Яренги (устное сообщение), как нет сведений об этом и в отчете М. П. Раюшкина, также работавшего в данном регионе [1].

Поскольку природных кристалликов у нас больше не было, было решено провести эксперимент по их искусственному выращиванию. С этой целью на обнажении была отобрана проба глины массой ~ 15 кг и залита в эмалированном ведре речной водой. После суточного замачивания водная вытяжка в пластиковых баллонах была привезена в институт, где и выпаривалась в химическом стакане при комнатной температуре.

Раствор досушивался в чашке Петри, где по краям доньшка сначала образовались прозрачные кристаллы радиально-лучистой формы (рис. 2, а). По мере высыхания раствора эти игольчатые кристаллы покрылись мельчайшими крупитчатыми образованиями белого цвета с зеленоватым оттенком (рис. 2, б). Автоматизированный анализ дифрактограмм полученного материала по программе "Structure" (расшифровка проведена на кафедре кристаллографии СПбГУ О. В. Франк-Камеиной) позволил предположить наличие в образце смеси минералов: алюмокопиапита, монтмориллонита и ромбоклаза с количественным преобладанием алюмокопиапита (табл. 1). Монтмориллонит диагностирован по четырем рефлексам, которых достаточно для определения глинистого минерала. Однако монтмориллонит по определению не может суще-

ствовать в сульфатных растворах, то есть автоматическая диагностика оказалась недостоверной. Ромбоклаз определен также по нескольким рефлексам, и, как показано ниже, присутствие этой фазы в образце тоже сомнительно.

Дифрактограмма, полученная от тщательно отобранных под биноклярном крупитчатых кристаллов из выпаренного образца, свидетельствует о том, что этот материал представлен практически мономинеральным алюмокопиапитом (рис. 1, в; табл. 1, обр. 2'). Рентгенограмма радиально-лучистых кристаллов, внешне напоминающих гипс, подтверждает присутствие этого минерала совместно с алуногеном (рис. 1, б; табл. 2). Сопоставление дифрактограмм позволило сделать вывод о том, что ромбоклаз был диагностирован ошибочно, то есть рефлексы, отнесенные к ромбоклазу, более соответствуют рефлексам все того же алюмокопиапита, а предполагаемые рефлексы монтмориллонита принадлежат

алуногену. Таким образом, автоматизированная расшифровка дифрактограмм в данном случае не оправдала ожиданий.

На электронномикроскопических снимках видно, что основная масса крупитчатого материала — алюмокопиапит кристаллизуется в форме "розочек" (рис. 3, а), состоящих из пластинчатых субиндивидов. На этих же снимках можно заметить, что гипс образуется в виде тончайших игольчатых кристаллов, среди которых видны неопределенной формы кристаллы другой фазы, вероятно, алуногена и гипса (рис. 3, б).

По данным рентгенофлуоресцентного спектрального анализа, обр. 2 и 3 несколько различаются по содержанию Al, Mg и Fe (табл. 3). В обр. 3 больший процент алюминия, но меньше железа, и отсутствует магний, из чего можно сделать вывод, что образец представлен алюминиевой разновидностью копияпита. Обр. 2, если принять во внимание присутствие Ca²⁺ в его составе, может

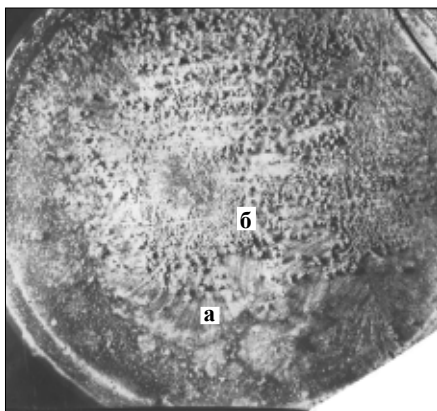


Рис. 2. Общий вид доньшка чашки Петри с радиальнолучистыми кристаллами (а, обр. 3) и крупитчатыми образованиями (б, обр. 2). Ув. 2



Таблица 2

Сопоставление дифрактометрических данных обр. 3, алуногена и гипса

Обр. 3		Алуноген (Mincryst)		Гипс	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
13,6	65	13.48	91		
7,5	100	7.35	19	7,56	100
		7.14	23		
7,08	4	7.05	25		
		6.53	14		
6,79	7	4.50	18		
		4.49	83		
		4.48	26		
4,50	80	4.39	100		
4,40	35	4.32	90	4,27	50
4,31	45	3.96	58		
3,99	3	3.92	55	3,79	20
3,79	60	3.67	36		
3,69	2				
3,67	3	3.59	12		
		3.45	20		
3,47	4			3,16	4
3,30	4				
		3.03	16		
3,10	2	3.02	13		
		3.01	16	3,06	55
3,06	35	2.96	12		
2,93	1			2,87	25
2,90	1			2,786	6
				2,679	28
2,72	1			2,591	4
2,68	2			2,495	6
		2.50	23	2,45	4
2,49	1			2,40	4
2,44	2			2,216	6
				2,08	10
2,21	1				
2,02	2				
1,97	1				
1,90	8				
1,77	3				

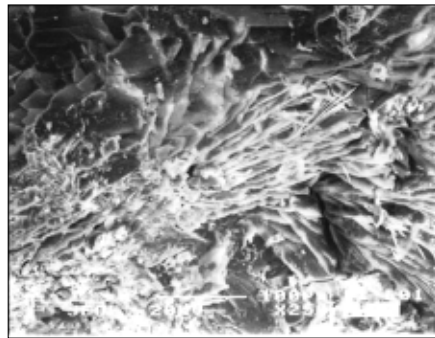
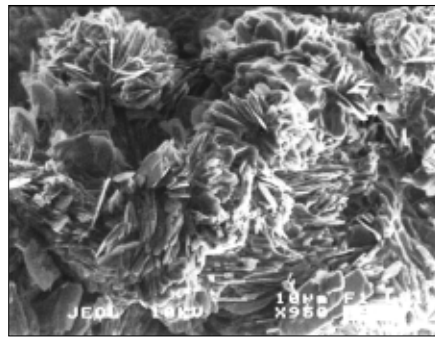


Рис. 3. Кристаллы алюмокопиапита (а) и гипса с алуногеном (б)

вые обнаруживший на северо-востоке европейской части России этот минерал [4]. По данным Фанфани [7], копиапит впервые был описан и проанализирован в работе Роуза в 1833 г., но название свое получил позднее — в 1845 г. Мелвилл и Линдгрэн в 1890 г. определили состав и предложили химическую формулу минерала: $Me^{2+}O \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 6SO_3 \cdot 20H_2O$. В 1947 г. Бэрри [5], основываясь на результатах изучения 42 образцов, привел формулу, близкую к общепринятой ныне: $X(OH)_2R_4^{3+}(SO_4)_6 \cdot nH_2O$, где $n = 20$, в позиции X могут быть Na, K, Cu, Fe^{2+} , Mn, Mg, Zn, Al, а в позиции R^{3+} — большей частью Fe^{3+} , иногда Al^{3+} . Такие различия в химическом составе сульфатов способствуют образованию разновидностей копиапита: ферри-, ферро-, магнизо-, купро-, алюмо- и цинкокопиапит. Минералы этой группы, среди которых алюмокопиапит генетически преобладает, имеют широкое географическое распространение. Их находки часто привязаны к угольным месторождениям, где в парагенезисе происходит их формирование путем кислотной обработки уголь-

ных сланцев, углей, содержащих пирит, и вообще пиритсодержащих пород [6]. В подобных условиях происходит и образование пайхойского копиапита [4]. Он кристаллизуется на поверхности кремнистых сланцев позднедевонского возраста, содержащих пиритовую минерализацию. Н. П. Юшкин считает, что при наличии определенных геологических факторов (зоны окисления) в присутствии достаточного количества влаги на серных и сульфидных месторождениях может встречаться не только копиапит, но и многие другие водные сульфаты. Широкое распространение различных по литологии осадочных пород влияет на разнообразие водных сульфатов: копиапит часто встречается в парагенезисе с вторичными минералами, такими, как меллантерит, алуноген, бутлерит, амарантит, галотрихит, и другими сульфатами.

В заключение следует сказать, что данная статья не претендует на получение всеобъемлющих результатов минералогических исследований. Мы лишь обращаем внимание исследователей юрских отложений на возможность находок сульфатных минералов и оценки перспектив региона в обнаружении природных источников минерализованных вод.

Авторы благодарят за полезные консультации Я. Э. Юдовича, О. В. Франк-Каменецкую и за помощь в подготовке материалов В. Н. Филиппова, Г. Н. Модянову и аспиранта В. Н. Бушнева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раюшкин М. П. Геологическая карта северо-восточной части листа Р-38 и западной части листа Р-39. Ухтанефтегазгеология. 1939. Фондовые материалы. 2. Сребродольский Б. И. Копиапит из зоны окисления Роздольского серного месторождения // Минералогический сборник, 1971. № 25. Вып. 2. С. 178—181. 3. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 379 с. 4. Юшкин Н. П. Минералогия пайхойского копиапита // Труды Ин-та геологии КФ АН СССР. Сыктывкар, 1984. Вып. 45. С. 79—86. 5. Berry L. G. Composition and optics of copiapite // Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. 1947. Vol. 51. P. 21—34. 6. Erwin L., Zodrow Hydrated sulfates from Sidnew coal-field, Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada: the copiapite group // Am. Miiner. 1980. Vol. 65. P. 961—967. 7. Fanfani L., Nunsu A., Zanazzi P. P. and Zanzari A. R. The copiapite problem: the crystal structure of a ferrian copiapite // Am. Miiner. 1973. Vol. 58. P. 314—322. 8. Jolly J. H. and Foster H. L. X-ray diffraction data of aluminocopiapite // Am. Miiner. 1967. Vol. 52. P. 1220—1223.

содержать гипс и алуноген в качестве примеси.

В отечественной и зарубежной литературе имеются многочисленные публикации, в которых освещаются структурные и физико-химические свойства, а также история открытия алюмокопиапита [2, 4—8]. Среди российских ученых большой вклад в развитие этих исследований внес академик Н. П. Юшкин, впер-

Химический состав образцов

Таблица 3

№ образца	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₄	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO
2	—	11.57	0.39	48.73	3.98	0.09	34.28	0.30	0.67
3	3.71	3.92	0.37	40.91	0.52	0.17	48.97	0.41	1.02

Примечание. Данные спектрального рентгенофлуоресцентного анализа без учета ППП (инженер-аналитик С. Т. Неверов).