

Е. Н. БОРИСЕНКО, Л. Ф. БОРИСЕНКО

ВОЛКОНСКОИТ ИЗ КРАСНОЦВЕТОВ ПРИКАМЬЯ

Как известно, Западное Приуралье, и, в частности, территория Пермской области, является уникальным местом, где в толще пестроцветов (пермские отложения, юговская свита) встречается редкий минерал волконскоит. Несмотря на то, что первое упоминание о волконскоите, опубликованное в «Горном журнале», относится к 1830 г., до настоящего времени остается спорным ряд вопросов, связанных с минералогией и генезисом этого минерала.

Изучению этого «загадочного» минерала, как называл его А. Е. Ферсман (1922), посвящен ряд работ. Наиболее значительными являются работы советских исследователей (Крыжановский, 1928; Пустовалов, 1928; Александров, 1936; Александров, Игнатьева, Кюбьяк, 1941, и др.).

Детальные исследования химического состава, термике и некоторых других свойств волконскоита были проведены В. В. Александровым, Н. А. Игнатьевой и Г. Г. Кюбьяк (1941). Эти авторы пришли к выводу, что волконскоит представляет собой «гетерогенную систему, состоящую из смеси хромо-алюмокремниевых гидратов с гидрогелями хрома, алюминия, кремния и железа, с наличием адсорбированных Са, Mg и незначительного количества закислого железа». В. П. Иванова (1937) отмечает, что волконскоит неоднороден и содержит «мелкие точечные включения Cr_2O_3 ».

Д. С. Сердюченко (1933), пересчитав анализы различных авторов, отнес волконскоит к минералам бейделлит-нонtronитового ряда, допуская «существование природного соединения состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в изоморфной смеси с аналогичными соединениями Fe^{3+} и Al или самостоятельно». Однако в более поздней работе (1936) он указывал, что «волконскоит объединяет в себе хромсодержащие глинистые вещества типа аллофана, каолинита, нонtronит-бейделлита, монтмориллонита и кеффекилита, образующих скопления или самостоятельно, или в смеси между собою».

С другой стороны, В. И. Вернадский (1937) рассматривал волконскоит, как «каолин, в котором большая часть глинозема замещена Cr_2O_3 ». И. Ш. Гинзбург и И. А. Рукавишникова (1951), используя в основном аналитические данные В. П. Ивановой (1937) и В. А. Александрова (1941), указывали на «монтмориллонитовую природу волконскоита».

Таковы основные аспекты на минералогию волконскоита.

Нами исследовался волконскоит из окрестностей д. Самосадки. Полевой материал был собран Е. Н. Борисенко на горе Каравашик.

Волконскоит приурочен к толще желтовато-серых и желто-бурых песчаников, полимиктовых мелко- и среднезернистых с включениями гравия и крупной гальки алевролитов и глин (так называемых вашпов). Волконскоит встречается в виде линз и более мелких включений. Максимальные размеры изученных нами линз, вскрытых в стелке карьера, достигают на горе Каравашик 40×10 см. Песчаники на контакте с волконскоитом ожелезнены и имеют ржаво-бурый цвет. Волконскоит плотный, сочного зеле-

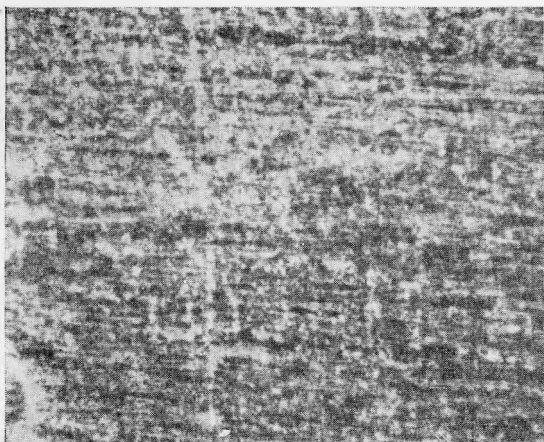


Рис. 1. Характер полосчатости волконскоита (прозрачный шлиф), $\times 17$

раска минерала, заключающаяся в чередовании более темных и более светлых зеленых полос (рис. 1). По отношению к полосчатости минерала наблюдаются продольные, поперечные и косонаправленные трещинки (от волосовидных до 0,5 мм). Некоторые из этих трещин выполнены более поздним волконскоитовым веществом. В проходящем свете они выделяются среди основного зеленого поля в виде однотонных бледноокрашенных зеленых полос с резко выраженными очертаниями.

При большем увеличении (480 раз) видно, что минерал состоит либо из отдельных вытянутых волокон, расположенных параллельно друг другу и имеющих положительное удлинение и слабо волнистое или косое угасание, либо микрочешуйчатых агрегатов. На некоторых участках чередование различно окрашенных полос напоминает строение древесины в продольном разрезе. Показатели преломления самосадкинского волконскоита, измеренные методом иммерсионных жидкостей, составляют: $Ng' = 1,569$, $Np' = 1,560$; $Ng' - Np' = 0,009$.

В работе В. П. Ивановой (1937) указывается, что после предварительного нагревания волконскоита до $800^{\circ}C$ ей удалось наблюдать под оптическим микроскопом кристаллы шестигранной формы. Эти шестигранники она рассматривает как вновь образовавшуюся фазу Cr_2O_3 . Во всех остальных опубликованных работах об этом минерале форма отдельных частиц волконскоита не описывается.

Электронно-микроскопические исследования самосадкинского волконскоита, проведенные Л. Ф. Борисенко, показали, что в приготовленных препаратах даже без предварительного нагревания наблюдаются шестигранники, часто неправильной формы. Хотя температура исследуемого объекта несколько повышается под пучком электронного микроскопа, она при нормальных условиях работы прибора обычно не превышает $50-200^{\circ}$. Большое количество просмотренных образцов волконскоита не показало сколько-нибудь ощутимых изменений формы отдельных частиц минерала, находящихся под действием пучка.

Самосадкинский волконскоит был исследован методом суспензий и отпечатков. Объекты, приготовленные методом суспензии, позволили нам наблюдать частицы минерала, имеющие форму шестигранника с несколькими туманными краями (рис. 2).

ного цвета; у нижнего контакта линзы — темно-зеленый, почти черный. Довольно легко разбивается на крупные желваки с плоскораковистым изломом. Поверхность свежего излома матовая, легко полируется ногтем. Внутри желваков волконскоита иногда наблюдаются мелкие кусочки карбонатизированной древесины. Удельный вес самосадкинского волконскоита 2,36 (определен Г. Г. Прохоровой).

Под микроскопом цвет волконскоита изумрудно-зеленый (или светло-зеленый); не плеохроирует. Часто в шлифе видна довольно четко выраженная полосчатая ок-

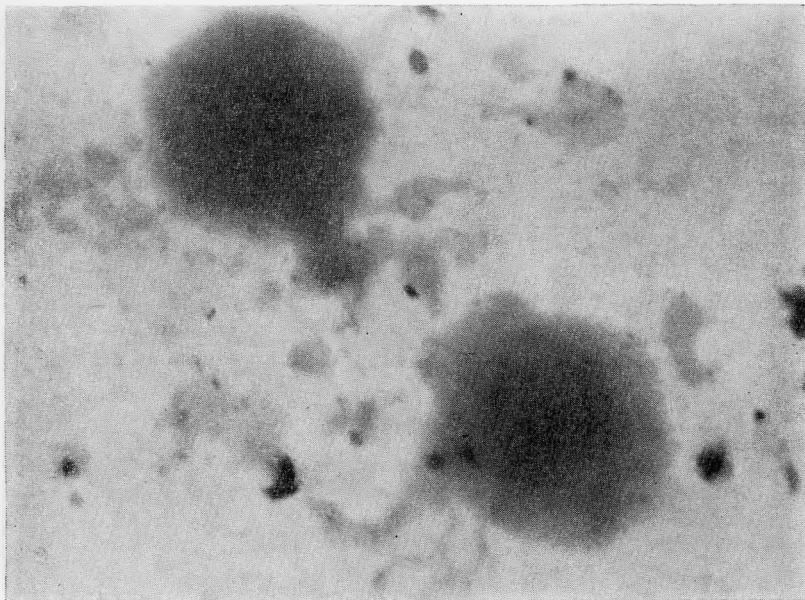


Рис. 2. Частицы волконскоита под электронным микроскопом, $\times 50\,000$

Более четкие формы шестигранников наблюдались на объектах волконскоита, отщепленных хромом (рис. 3).

Сравнение формы отдельных частиц волконскоита с формами частиц других глинистых минералов показало, что частицы исследованного минерала своей, зачастую несколько неправильной шестигранной формой напоминают каолинит (Грицаенко, 1957; Лукьянович, 1960; Bates, 1955; Suito, 1960) или монтмориллонит (Чухров, 1955).

Исследование поверхности самосадкинского волконскоита под электронным микроскопом позволило обнаружить многочисленные червеобразные «следы». В ряде мест наблюдаются также мелкие короткие «шпалочки». Нами было снято около десятка коллодиевых реплик с поверхности различных образцов волконскоита и во всех случаях наблюдалась одна и та же картина (рис. 4).

На кривой нагревания самосадкинского волконскоита, полученной в лаборатории А. И. Цветкова, обнаружены три эндотермические остановки и один экзотермический эффект, при 1000° , связанный с фазовым превращением (рис. 5). Общая потеря воды при нагревании составляет $\sim 23\%$ первоначального веса образца.

Первая эндотермическая остановка начинается около 30° и заканчивается при 170° . Она связана с потерей гигроскопической воды, которая составляет, по данным обезвоживания, $\sim 77,5\%$ общего количества воды, содержащейся в минерале (табл. 1). Вода, связанная с поглощенными основаниями, теряется в интервале $220\text{--}230^\circ$. Ее количество по сравнению с гигроскопической значительно меньше. Кроме того, наблюдаются еще слабовыраженная эндотермическая остановка при $590\text{--}610^\circ$. Кривая нагревания исследованного нами волконскоита обнаруживает наибольшее сходство с кривыми нагревания, полученными В. В. Александровым (1941), в особенности с кривой нагревания образца № 69. Если же сравнить полученную нами кривую нагревания самосадкинского волконскоита с кривыми нагревания других глинистых минералов, то оказывается, что

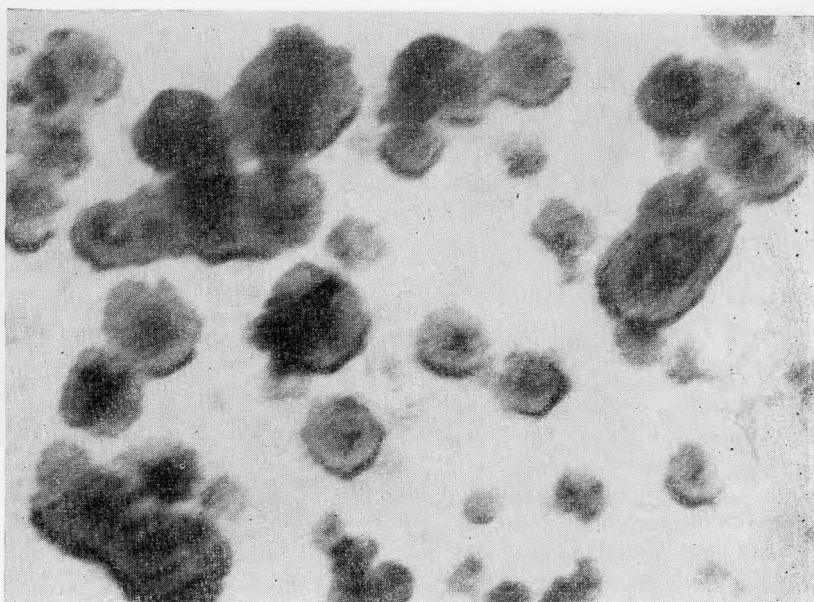


Рис. 3. Частицы волконскоита, оттененные хромом, под электронным микроскопом, $\times 30\ 000$

она подобна кривым для бейделлита (Сердюченко, 1952; Семенов, 1959). Результаты обезвоживания волконскоита, полученные в кабинете К. М. Феодотьева (табл. 1), характерны для минералов группы монтмориллонита, у которых также более половины всей воды теряется при температурах ниже 100° .

На дебаеграмме самосадкинского волконскоита, полученной С. И. Берхин (табл. 2), наиболее ярко выражены линии № 3 (4,40) и 5 (1,512). Эти интенсивные линии также характерны и для других монтмориллонитовых минералов (Семенов, 1959).

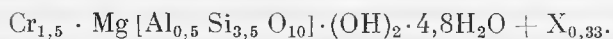
Результаты химического анализа самосадкинского волконскоита приведены в табл. 3. Кроме того, методом полуколичественного спектрального анализа были установлены следующие элементы: до 0,05% Ti; до 0,01% Co и Cu; до 0,005% Zr и Sc; до 0,003% Be; до 0,001% Ga и $\sim 0,0005\%$ Sr; из них присутствие V, Co, Zr, Sc, Be, Ga отмечается для волконскоита впервые (определено Н. В. Лизуновым и И. П. Тоюшевым).

Пересчет результатов химического анализа волконскоита приводит к следующим соотношениям элементов:



где в состав поглощенных оснований (X) входят Na, K и Ca. Отношение $R_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3,66$.

В несколько преобразованном виде структурная формула минерала будет выглядеть следующим образом:



Таким образом, результаты исследований самосадкинского волконскоита, полученные различными физическими и химическими методами, позволяют нам подтвердить вывод И. И. Гинзбурга, что этот минерал

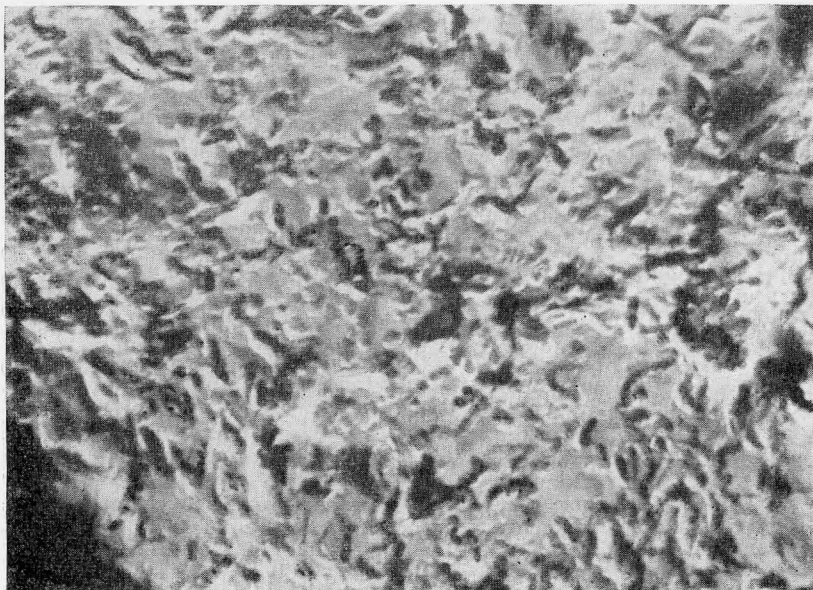


Рис. 4. Поверхность свежего скола волконскоита под электронным микроскопом (двухступенчатая реплика), $\times 24\ 000$

относится к группе монтмориллонита. По-видимому, наиболее близок волконскоит к бейделлиту. С этим минералом волконскоит имеет сходные термические свойства, дебаеграмму, а также близкие структурные формулы. Если провести сравнение суммы окислов R_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3) нашего волконскоита с хромовым бейделлитом и бейделлитом (Сердюченко, 1952), то окажется, что она составляет во всех этих минералах около 25—28% (табл. 3). При этом максимального значения Al_2O_3 достигает в бейделлите ($\sim 24\%$), а минимального — в волконскоите ($\sim 5\%$). Хромовый бейделлит содержит промежуточное количество Al_2O_3 ($\sim 16\%$). Недостаток Al_2O_3 компенсируется за счет Cr_2O_3 и, возможно, частично Fe_2O_3 . По всей вероятности, волконскоит является крайним членом ряда хромсодержащих бейделлитов, в котором ионы Al находятся в основном в тетраэдрических позициях, а ионы Cr — в октаэдрических.

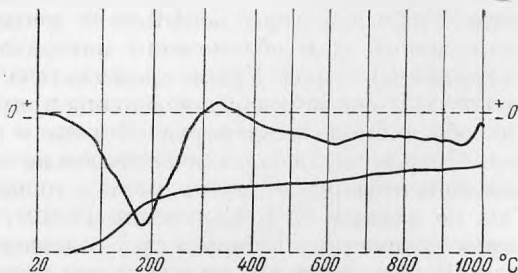


Рис. 5. Кривая нагревания самосадкнского волконскоита

Обращаясь к генезису волконскоита, следует отметить, что он является явно эпигенетическим минералом по отношению к вмещающим песчаникам и конгломератам. Во многих случаях минерал выстилает полости, оставшиеся после разрушения древесных остатков. Иногда отпечатки формы этих остатков хорошо различимы на волконскоите невооруженным глазом. Специфическое строение древесины, сохранившееся в волконскоитовом веществе, наблюдается также под микроскопом.

Материалом для образования волконскоита, как отмечалось В. В. Александровым (1941), вероятнее всего, послужили продукты разрушения

Таблица 1

Результаты обезвоживания волконскоита

Температура (°C)	Абсолютная потеря H ₂ O (вес. %)	Относительная потеря H ₂ O (вес. %)	Температура (°C)	Абсолютная потеря H ₂ O (вес. %)	Относительная потеря H ₂ O (вес. %)
30	0	0	230	18,00	1,47
35	12,85	12,85	440	18,00	0,00
40	12,85	0,00	460	19,46	1,46
50	14,69	1,84	590	19,46	0,00
80	14,69	0,00	600	20,93	1,47
90	16,53	1,84	780	20,93	0,00
220	16,53	0,00	790	21,30	0,37

Таблица 2

Межплоскостные расстояния, измеренные по дебаграмме самосадкинского волконскоита

№ линии	<i>l</i>	<i>d</i>	№ линии	<i>l</i>	<i>d</i>
1	4	14,9	4	4	2,56
2	3	10,6	5	10	1,512
3	7	4,40	6	1	1,302

Условия съемки: K₂Fe; 2R = 57,3 мм; 2r = 0,6 мм.

ультраосновных и основных пород Урала. Присутствие в волконскоите Sr, а также V, Ti, Sc и некоторых других элементов, содержащихся в повышенных количествах (по сравнению с кларком) в ультраосновных и основных породах, говорит в пользу данного предположения. В пермское время, когда Уральские горы испытывали неоднократное поднятие, происходил интенсивный спус обломочного материала. Так как существенная часть интрузивных пород Урала представлена ультраосновными и основными разностями, формировавшаяся толща приуральских красноцветов испытала на себе влияние этих пород. И хотя в изученном нами разрезе (район дер. Самосадки) железо-магнезиальные минералы почти не встречаются, они фиксируются в других местах толщи верхнепермских красноцветов. Так, по данным С. Г. Саркисяна (1959), в породах юговской свиты Прикамья (район дер. Таборы и др.) содержатся оливинины, пироксены и амфиболы. В поверхностных условиях эти минералы относительно легко разрушаются с образованием каолинита, нонтронита, бейделлита. Содержащиеся в первичных минералах катионы (R⁺¹, R⁺², R⁺³) могут частично выноситься в растворенном состоянии, а частично сорбироваться вновь образованным глинистым материалом. Как было показано И. И. Гинзбургом (1951), в процессе выветривания продукты изменения ультраосновных пород обогащаются в основном железом и хромом. Однако хром обладает большей подвижностью, чем железо, и, следовательно, имеет возможность перемещаться на большое расстояние. Поэтому в отдельных случаях наблюдаются участки с вторичным обогащением хромом. Такими участками, например, являются проявления волконскоита. Как показали результаты наших исследований, песчаники, вмещающие волконскоитовые тела, харак-

Таблица 3

Результаты химического анализа волконскоита и бейделлита

Компоненты	Волконскоит, дер. Самосадка		Хромовый бейделлит, р. Малга		Бейделлит, р. Малга	
	Вес. %	Мол. кол.	Вес. %	Мол. кол.	Вес. %	Мол. кол.
SiO ₂	41,38	0,690	43,14	0,719	47,08	0,785
TiO ₂	—	—	0,96	0,012	—	—
Al ₂ O ₃	4,36	0,043	16,07	0,153	24,18	0,237
Fe ₂ O ₃	1,81	—	4,70	0,029	Сл.	—
Cr ₂ O ₃	22,05	0,144	5,02	0,033	0,44	0,003
V ₂ O ₅	0,26	0,001	—	—	—	—
FeO	—	—	0,61	0,008	3,88	0,054
MnO	—	—	0,21	0,003	Нет	—
NiO	—	—	0,30	0,004	0,74	0,010
MgO	6,85	0,159	3,45	0,086	2,35	0,058
CaO	3,24	0,058	1,46	0,026	0,50	0,009
Na ₂ O	0,09	0,001	—	—	—	—
K ₂ O	0,05	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	12,96	0,720	16,66	0,925	15,68	0,871
H ₂ O ⁺	7,38	0,410	7,34	0,407	4,64	—
P ₂ O ₅	0,11	—	0,01	—	Нет	—
S	—	—	0,15	0,005	0,26	0,008
Сумма	100,54	—	100,08	—	99,75	—
Аналитик	Е. П. Нактивас		Л. П. Венеровская		К. П. Благородова	
Автор	Е. П. и Л. Ф. Борисенко		Д. П. Сердюченко, 1952		Д. П. Сердюченко, 1952	

геризуются повышенным содержанием хрома (до 1%). Кроме того, в заметных количествах в них содержится: V до 0,1%, Ti до 0,5% (определено Н. В. Лизуновым и И. П. Тоюшевым).

Приуроченность волконскоитовых тел к водопроницаемым породам (песчаники и конгломераты), которые заключены между водоупорными породами (глинами, аргиллитами и глинистыми алевритами), позволяет говорить о возможности образования волконскоита в стадию катагенеза в местах древнего водоносного горизонта. Воды, циркулировавшие в толще верхнепермских красноцветов, имели, вероятно, содовый состав.

Характерной особенностью содовых вод является то, что в них приобретает высокую миграционную способность ряд химических элементов (Cu, Be, Sc, Zr, элементы иттриевой группы TR), обычно малоподвижных в других условиях (Перельман, 1958). Когда содовые воды встречались с участками водоносного горизонта, обогащенными CaCO₃, в результате реакции обмена происходило осаждение привнесенных катионов.

На повышенную способность волконскоита к катионному обмену указывал И. И. Гинзбург (1951): при насыщении волконскоита ионами натрия происходит вытеснение кальция, минерал диспергирует и дает бледно-зеленый золь с отрицательными зарядами коллоидных частиц. Вероятно, при образовании волконскоита могло иметь место и обратное явление, когда привнесенный золь осаждался при взаимодействии с CaCO₃. Действительно, как изученный нами самосадкинский волконскоит, так и волконскоито-

вые тела деревень Ефимята (Александров, 1941) и Божьки (Енцов, Игнатъева, Старков, 1952) приурочены к скоплениям заизвесткованных древесных остатков. Кроме того, в разрезах с волконскоитом у дер. Самосадки встречаются заизвесткованные участки песчаников, так называемые «каравашки». Таким образом, вероятнее всего, что волконскоит образовался не за счет разрушения органической составляющей древесины, а в результате замещения волконскоитовым веществом CaCO_3 . Доказательством того, что древесные остатки послужили лишь местом для волконскоита, а не материалом для его образования, являются иногда наблюдаемые на горе Каравашик маломощные прожилки (0,8—0,5 см) волконскоита, отходящие от основного волконскоитового тела и вытянутые вдоль пластовования пород на расстояние до 50 см и более (с постепенным выклиниванием). Кроме того, в песчаниках горы Каравашик нами наблюдался мелкозернистый волконскоит, не связанный непосредственно с захороненными древесными остатками.

В заключение авторы пользуются случаем, чтобы выразить свою благодарность за ценные советы Л. И. Земляновой, О. С. Пшенко и А. М. Ляшиной.

ЛИТЕРАТУРА

- Александров В. В. Химические и физико-химические исследования волконскоита Частинского района Свердловской области.— Уч. зап. Перм. гос. ун-та, т. II, вып. 4, 1936.
- Александров В. В., Игнатъева Н. А., Кобяк Г. Г. Волконскоит Прикамья.— Уч. зап. Перм. гос. ун-та им. А. М. Горького, т. IV, вып. 3, 1941.
- Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. 4-е изд., ОНТИ, 1937.
- Гизбург И. И., Рукавишников И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.
- Грицаенко Г. С., Горшков А. И. Электронно-микроскопическое изучение минералов.— Зап. Всесоюз. минер. об-ва, ч. 86, № 1, 1957.
- Енцов Г. И., Игнатъева Н. А., Старков П. П. К геолого-петрографической характеристике волконскоитовых месторождений Прикамья.— Зап. Всесоюз. минер. об-ва, вторая серия, ч. 81, вып. 3, 1952.
- Иванова В. П. Физико-химическое исследование волконскоита.— Труды второго совещ. по эксперимент. минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1937.
- Крыжановский В. И. Месторождения волконскоита Вятской и Пермской губ.— Труды ИПМ, вып. 36, 1928.
- Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Изд-во АН СССР, 1960.
- Перельман А. И. Некоторые вопросы геохимии катагенеза в осадочных месторождениях типа «медистых песчаников». — Труды ИГЕМ, вып. 28, 1958.
- Пустовалов Л. В. Волконскоит.— Труды И. П. М., вып. 36, 1928.
- Саркисян С. Г. Петрографо-минералогические исследования верхнепермских и триасовых пестроцветных отложений Приуралья. Изд-во АН СССР, 1959.
- Семенов Е. И. Минералы группы монтмориллонита в щелочных массивах.— Труды ИМГРЭ, вып. 2, 1959.
- Сердюченко Д. П. Хромовые нонтрониты и их генетические отношения к змеевикам.— Зап. Всес. минер. об-ва, вторая серия, ч. 62, 1933.
- Сердюченко Д. П. О некоторых минералах глин.— Уч. зап. Ростов. н/Д гос. ун-та.— Труды кафедры минер. и петрогр., вып. VII, 1936.
- Сердюченко Д. П. Минералы коры выветривания на змеевиках реки Малки. Кора выветривания, вып. 1, Изд-во АН СССР, 1952.
- Ферсман А. Е. Геохимия России, вып. 1, Петроград, 1922.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
- Bates T. F. Electron microscopy as a method of indentifying clays. Clays and clay technology. Proceedings of the first national conference on clays and clay technology. San Francisco.— Bull., 169, 1955.
- Suito E. The World through the Electron Microscope.— Chemistry, Tokyo, 1960,