

РГБ ОД
78 Д-Н 2301

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

На правах рукописи

СИМАКОВА Юлия Станиславовна

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС ВОЛКОНСКОИТА

Специальность 04.00.20 - минералогия, кристаллография

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Сыктывкар
2000

Работа выполнена в Институте геологии Коми научного центра Уральского
отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук,
профессор Кочетков Олег Сергеевич

доктор геолого-минералогических наук
Осташенко Борис Андреевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет

Защита диссертации состоится 21 июня 2000 г. в 10 часов на заседании
Диссертационного совета Д 200.21.01 при Институте геологии Коми НЦ
УрО РАН по адресу: 167982, Сыктывкар, Первомайская, 54

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Коми НЦ УрО
РАН.

Автореферат разослан 21 мая 2000 г.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим
направлять в Диссертационный совет по указанному адресу.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



д.г.-м.н. А.Б.Максев

0332.684.99-0,0

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований. Волконскоит представляет собой уникальный минерал смектитовой группы с большим количеством хрома в октаэдрических позициях (до 30 вес. % Cr_2O_3), замещающий органические остатки, захороненные в палеорусловых отложениях. В настоящее время проявления волконскоита известны только в Западном Приуралье, на Южном Урале и в Болгарии.

Несмотря на то, что первое описание волконскоита относится к 1830 году, до сих пор остается не решенным окончательно вопрос о конституции волконскоита, о том, является ли волконскоит мономинеральным образованием или смесью нескольких фаз, а также о том, в чем причина вариаций химического состава минерала, каковы формы вхождения значительных количеств хрома в структуру слоистых силикатов. Открытым остается и вопрос о причинах, условиях и механизме вхождения хрома в структуру волконскоита.

В более широком смысле изучение минералогии волконскоита является частью проблемы участия органических веществ в эпигенетических процессах перераспределения и концентрации тяжелых металлов.

Цели и задачи исследований. Главной целью работы было на основании исследования волконскоита, установление конституции и закономерностей образования этого минерала, а также механизма концентрации хрома на глинистых минералах на примере волконскоита.

Для достижения этой цели ставились и решались следующие задачи:

- 1) Исследование конституции и свойств волконскоита комплексом минералогических и физических методов;
- 2) Исследование вариаций химического состава волконскоита;
- 3) Изучение закономерностей распределения хрома в волконскоитовой толще;
- 4) Определение корреляционных связей между химическим, минеральным составом и физическими свойствами волконскоита;
- 5) Изучение сорбции/десорбции хрома на монтмориллоните и влияния на нее состава сорбента (присутствия гуминовых кислот, FeOOH и Fe^{2+}) и температуры.

Научная новизна. Проведены исследования минералогии волконскоита и волконскоитсодержащих пород. Показано, что волконскоит с содержанием Cr_2O_3 до 22 % имеет диоктаэдрический характер структуры; установлено, что впервые обнаруженный в Приуралье высокохромистый волконскоит является многофазным образованием. Определены особенности физико-химических характеристик зеленых и черных разновидностей волконскоита. Впервые установлены различные типы микроструктуры волконскоита.

Установлена роль органического вещества в образовании волконскоита.

Разработана схема образования минерала.

Изучено влияние состава сорбента на сорбцию/десорбцию хрома на глинистых минералах.

Практическая значимость.

Полученные данные по сорбции хрома на монтмориллоштите в присутствии гуминовых кислот и соединений железа могут быть использованы при осаждении растворимого хрома в экологических системах. Результаты работы могут представлять интерес при изучении процессов биохемогенного минералообразования.

Результаты исследований могут быть полезны при использовании волконскоита в качестве высокосортной художественной краски и получения на основе данных о волконскоите синтетических красителей.

Основные защищаемые положения:

1. Содержание хрома 20-22% является предельным для заполнения октаэдрической сетки в структуре волконскоита - диоктаэдрического смектита. Повышение содержания хрома (около 30% Cr_2O_3) в волконскоите обусловлены входением хрома помимо октаэдрической сетки в межслоевые позиции структуры минерала с образованием смешанослойной фазы. Таким образом, в волконскоите с высоким содержанием хрома присутствует несколько фаз различного состава.

2. Механизма сорбции обуславливает входение хрома в структуру смектитов в количестве значительно меньшем, чем это имеет место в волконскоите.

3. Биохемогенное происхождение волконскоита определено выявляется при исследованиях особенностей микроструктуры волконскоита и железосодержащих включений в структуре "волконскоитового дерева". Отдельные фрагменты наноструктуры минерала являются fossilizированными колониями бактерий.

Апробация работы. Основные результаты работы были докладывались на следующих конференциях: Национальной кристаллохимической конференции, Черногловка, 1998; 5-м Международном Конгрессе по прикладной минералогии, Варшава, 1996; Конференции Европейской ассоциации групп по исследованию глин, 1999, Краков; III Международной конференции "Новые идеи в науках о Земле", Москва, 1997; XIII Международном совещании по рентгенографии минерального сырья, Белгород, 1995; II Международном семинаре "Минералогия и жизнь", Сыктывкар, 1996; Международном семинаре "Структура и эволюция минерального мира", Сыктывкар, 1997; Международной конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов", Казань, 1997; конференции "Геология Западного Урала на пороге XXI века", Пермь, 1999; 9-ом съезде МО

РАН “Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге 21 века”, Санкт-Петербург, 1999; I Международном научном Симпозиуме “Молодежь и проблемы геологии”, Томск, 1997; XII Коми республиканской молодежной научной конференции, Сыктывкар, 1994; III, IV и V научных конференциях “Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента”, Сыктывкар, 1994, 1995 и 1996; 9-й молодежной научной конференции “Геология Балтийского щита и других докембрийских областей России”, Апатиты, 1995; на двух минералогических семинарах Института геологии. По теме диссертации опубликовано 20 работ.

Фактический материал. Работа выполнена на основе материала, собранного во время экспедиционных работ 1994-95 гг. на волконскоитопоявлениях Пермской, Кировской областях и Удмуртии. Во время полевых работ был собран материал из 7 известных волконскоитопоявлений и месторождений Пермской, Кировской областей и Удмуртии.

Исследования волконскоита и вмещающих пород проводились с помощью рентгеноструктурного дифрактометрического анализа на дифрактометре ДРОН-3.0 (50 дифрактограмм); электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 (78 микрофотографий); микронзондового анализа (43 анализа); силикатного анализа (40 анализов); атомно-адсорбционной спектрофотометрии (26 анализов); мессбауэровской спектроскопии на спектрометре ЯГРС-4М (2 образца, анализы выполнены в Казанском физико-техническом институте, КазНЦ РАН); термического анализа на дериватографе Q-1500 D (20 дериватограмм); поляризационного агрегатного микроскопа ПОЛИМ Р-211 (30 прозрачных шлифов); бинокулярного микроскопа МБС-10; лазерного микроанализатора LMA-1 (10 образцов); газового хроматографа Chrom (6 анализов); спектры ЭПР были получены на радиоспектрометре X-диапазона SE/X-2547 (9 образцов); ИК-спектры - на спектрофотометре Sprecord M80 (24 спектра).

Работа выполнена в лаборатории структурной и морфологической кристаллографии Института геологии Коми НЦ УрО (г. Сыктывкар).

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, шести глав и заключения общим объемом 187 страниц. Работа иллюстрирована 57 рисунками и 24 таблицами, список литературы содержит 114 наименований.

Благодарности Автор выражает глубокую благодарность и признательность за консультации и поддержку научному руководителю Г.Н.Лысюк. Автор признателен академику Н.П.Юшкину, докторам г.-м. наук А.Б.Макееву, С.К.Кузнецову, кандидатам г.-м. наук В.В.Хлыбову, В.П.Лютоеву за консультации и ценные замечания при обсуждении диссертации.

Автор благодарит руководство Института геологии Коми научного центра

УрО РАН за предоставленную возможность выполнения данной работы и постоянное внимание к ней. Особую благодарность автор выражает всем сотрудникам лабораторий химии минерального сырья и экспериментальной минералогии за постоянную помощь в работе и постановке экспериментов.

Автор благодарен В.Н.Филиппову, Д.А.Бушшеву, В.П.Лютюеву, М.Ф.Самотолковой, Г.Н.Модяновой за помощь в проведении аналитических исследований, а также А.Д.Кочанову за неоценимую помощь в оформлении работы.

Автор весьма признателен Г.М.Седаевой и А.Г.Коссовской, под влиянием которых оформлялись основные положения работы.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МИНЕРАЛОГИИ ВОЛКОНСКОИТА

Первое описание волконскоита опубликовано в "Горном журнале" в 1830 году: "...В июле месяце 1830 года в дачах Пермского удельного имени открыто новое ископаемое, названное в честь господина министра императорского двора кн.Волконского М.П. волконскоитом..." (Описание..., 1830, С.1).

Наиболее полно история и предыстория открытия и изучения волконскоита изложена в работах Н.А. Игнатьева (1964) и И.В. Беленькова (1953).

В различных литературных источниках приводятся анализы волконскоитов, существенно отличающиеся друг от друга по содержанию хрома и других элементов (Сердюченко, 1933; Димитров, 1942; Александров, 1941; Гудошников, 1968; Khoury, 1984; Simakova, 1996). Наиболее подробные исследования химического состава разноокрашенных разновидностей волконскоитов из нескольких месторождений выполнены В.В. Александровым с соавторами (Александров, 1941). Ими отмечены значительные колебания количества окиси хрома в одной цветной разновидности волконскоита, которые авторы объясняют неоднородностями сложения минерала. Большинство химических анализов волконскоитов из Пермской области и хромсодержащих глинистых минералов сведено в обзорной статье Э.Фурда (Foord, 1987). В работе А.Г.Коссовской приводятся данные по химическому анализу пород волконскоитового комплекса (Коссовская, 1996).

С точки зрения принятой сегодня кристаллохимической номенклатуры волконскоит относится к хромсодержащим диоктаэдрическим смектитам (Cr_2O_3 может достигать 15%). Тем не менее, остаются нерешенными окончательно вопросы о фазовой однородности или неоднородности минерала. Уточнение кристаллохимического и фазового состава волконскоита проводилось также

В.В.Гудошниковым (Гудошников, 1968), Х. Коури (Khoori, 1984) и Э.Фурдом (Foord, 1987).

Все исследователи, рассматривающие проблему генезиса волконскоита, сходятся во мнении, что источником хрома для волконскоита, вероятнее всего, послужили продукты разрушения ультраосновных и осовинных пород Урала (Александров, 1941; Гинзбург, 1951; Борисенко, 1962; Пустовалов, 1964).

В работах пермских геологов (Пескин, 1962, 1964, Дозмаров, 1987) приведены результаты поисковых и разведочных работ на волконскоит и общие закономерности размещения проявлений волконскоита в Прикамье. Исследователями рассмотрены геохимические барьеры, которые могли привести к выпадению Cr в осадок, и предпочтение отдано взаимодействию глеевых кислых вод и щелочного барьера. В отчете предложена схема образования месторождений и проявлений волконскоита за счет восстановления растворенного в подземных водах хрома на участках с восстановительной средой, создаваемых незамещенной карбонатами захороненной древесины.

Новые данные по минералогическому исследованию волконскоита, электронно-микроскопическому изучению минерала изложены в работах А.Г.Коссовской (1996). По результатам сканирующей и микрозондовой микроскопии А.Г.Коссовской были выделены три морфологических типа волконскоитов (игльчатый и губчатый тип структуры), подтверждена возможность существования минеральных фаз, промежуточных между хромовыми смектитами и волконскоитом, и подробно рассмотрены процессы окремнения древесины, "послужившей своеобразным фундаментом для волконскоитовых образований".

До сих пор недооценивается роль органического живого и неживого вещества в образовании волконскоита, хотя еще более 70 лет назад В.И.Вернадский (1983) с определенностью указывал на образование слоистых силикатов при участии микроорганизмов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛКОНСКОИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Нами исследовался волконскоит из Пермской и Кировской областей и Удмуртии. Во время полевых работ 1994-95 гг. был собран материал из 7 известных волконскоитопоявлений и месторождений: Ефимятского, Кузинского, Божьякского, Самосадкинского, Пихтовского в Пермской области, Ухтымского в Кировской области, Галевского в Удмуртии. Наиболее детальный разрез продуктивной толщи описан в логу ручья Красный Ключ около бывшей деревни Ефимята Частинского района Пермской области, где раньше было известное месторождение волконскоита, ныне закрытое.

В литологическом отношении вмещающие волконскоит верхнепермские отложения представлены песчаниками, переслаивающимися с конгломератами. Песчаникам свойственна косая слоистость с наклоном наслоения до 25° , отождествляемая с косой слоистостью отложений речных потоков.

При сравнительном анализе проявлений волконскоита из Пермской и Кировской областей нами были сделаны следующие выводы:

- 1 - по минералогическому и гранулометрическому составу продуктивные породы из Пермской и Кировской областей весьма близки друг к другу;
- 2 - продуктивные породы в целом обогащены хромом, при этом:
 - а - обогащенность пород хромом растет от нижней части разреза к верхней и убывает по мере удаления от Урала, как источника хрома;
 - б - хром концентрируется преимущественно в глинистой составляющей вмещающих пород (в глинистом цементе песчаников, а также глинистых прослоях и линзах в песчаниках);
- в - содержание хрома в волконскоитовых телах зависит от проницаемости вмещающих пород;
- 3 - исходное органическое вещество в волконскоитсодержащих песчаниках, в волконскоите и незамещенных реликтах древесины практически отсутствует;
- 4 - волконскоитсодержащие породы подвергались неоднократным эпитаксиальным воздействиям.

На основании литологического изучения волконскоитсодержащих пород нами выделено три морфологические разновидности волконскоита: минерал, выполняющий псевдоморфозы по стволам захороненных деревьев ("волконскоитовое дерево"), волконскоит, образующий небольшие прожилки во вмещающих породах, а также волконскоит, цементирующий или замещающий зерна продуктивного песчаника.

МИНЕРАЛОГИЯ ВОЛКОНСКОИТА

Волконскоит представляет собой уникальный минерал смектитовой группы с большим количеством хрома в октаэдрических позициях, замещающий органические остатки, захороненные в палеорусловых отложениях.

Нами отмечены следующие особенности химического состава волконскоита Западного Приуралья:

- 1 - в целом имеется тенденция к повышению содержания окиси железа при переходе от зеленых разностей волконскоита к черным;
- 2 - вариации содержания Cr_2O_3 в глинистых минералах волконскоитоносной толщи довольно широки: от 3 до 30 вес.%;
- 3 - содержание окиси хрома в исследованных нами образцах волконскоита

колеблется от 14,5 до 30 вес.%; в Ефимятском волконскоитпроявлении нами обнаружены образцы волконскоита с необычно высоким содержанием Cr_2O_3 (около 30 вес.%)

4 - содержание хрома в волконскоитах соответственно уменьшается по мере удаленности от Урала как источника хрома, а также от верхних частей разреза к нижним.

На основании электронно-микроскопического и микрорентгеновского изучения образцов волконскоита нами сделаны следующие выводы:

1 - морфологические разновидности структур этого минерала весьма разнообразны, это:

а - микроглобулярная структура черного волконскоита,

б - пластинчато-глобулярная и лепестковидная структура массивного зеленого волконскоита,

в - игольчатая структура волконскоита, выполняющего псевдоморфозы по древесине (встречается довольно редко),

г - петельчатая или губчатая структура поздней генерации волконскоита, характерная для структуры раскристаллизованного геля;

2 - подтверждается существование фаз, промежуточных по составу между волконскоитом и хромовым смектитом;

3 - диоктаэдрический характер структуры волконскоита подтверждается результатами рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, по данным которой трехвалентное железо входит в октаэдрические позиции;

Дифрактометрический анализ волконскоита подтверждает диоктаэдрический тип структуры минерала. Величина параметра элементарной ячейки b прямо зависит от содержания в минерале хрома и железа, на величину первого межплоскостного расстояния содержание хрома в структуре оказывает лишь частичное влияние.

На основании термических исследований волконскоитов нами выделены отличительные особенности разноокрашенных волконскоитов: черные разновидности имеют на термограммах дополнительный эндотермический эффект в интервале температур 450-470° С, обусловленный примесью соединений железа.

Нами впервые обнаружен в Западном Приуралье волконскоит с необычно высоким содержанием хрома - около 30%. Рассчитанная структурная формула этих разновидностей не подходит к диоктаэдрическому типу структуры.

Микроструктура высокохромистого волконскоита микроскопически неоднородна: в основной массе волконскоита присутствуют более темные червеобразные участки минерала, расположенные в соответствии со структурой замещенной древесины. Вероятно, такие образования и по составу отличаются

от основной массы. Логично было бы предположить, что, поскольку более темный минерал маркирует стенки клеток древесины, содержание хрома в нем более высокое, чем в основной массе минерала.

Характерной особенностью дифрактограмм высокохромистого волконскоита является широкий и малоинтенсивный рефлекс с $d/n \sim 14-17 \text{ \AA}$, который можно интерпретировать как взаимоналоженные отражения от двух (или нескольких) фаз с межплоскостными расстояниями 14 и 17 \AA , которые при насыщении образца глицерином увеличиваются до 18-20 \AA , при этом в малоугловой области наблюдаются целочисленные рефлексы смешанослойной фазы.

Анализ дифрактограмм высокохромистого волконскоита заставляет предположить сосуществование в минерале двух (или более) разбухающих фаз с отличающимися параметрами элементарной ячейки. Очевидно, при вхождении хрома в обменные позиции смектита образуется смешанослойная смектит-вермикулитовая фаза с относительно высоким содержанием хрома.

По видимому, в образовании волконскоита значительную роль играет взаимодействие хромсодержащих растворов с исходным органическим веществом и микроорганизмами. Изучение микроструктур волконскоитов позволяет сделать следующие выводы:

1 - свидетельством несомненного участия бактерий в формировании минерала являются структуры, которые можно интерпретировать как колонии фосселизированных бактерий (рис. 1);

2 - микроструктура волконскоита свидетельствует о его неоднородности;



Рис. 1. Бактериальные структуры в волконскоите.

закономерно расположенные в соответствии со структурой древесины участки более темного и светлого волконскоита, вероятно, соответствуют фазам с различным содержанием хрома и свидетельствуют о взаимодействии исходной древесной органики и хромсодержащих растворов;

3 - многочисленные тонкорассеянные железосодержащие включения в структуре волконскоита имеют предположительно биогенное происхождение, содержание в них хрома и железа взаимосвязаны. Биогенные железосодержащие включения в волконскоите могли являться элементом, фиксирующим хром за счет образования стабильной электронно-упорядоченной Fe-Cr системы.

СОРБЦИЯ ХРОМА НА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ

Для изучения особенностей сорбции и десорбции хрома на различных минеральных фазах была поставлена серия модельных экспериментов. Задачей поставленных экспериментов было: 1 - определение величины сорбции хрома на монтмориллоните в окислительных условиях;

2 - изучение влияния на сорбцию хрома ионов двухвалентного железа, гидроокислов железа, гуминовых кислот;

3 - определение десорбции хрома из волконскоита при повышении и понижении pH среды;

4 - определение величины десорбции сорбированного хрома после понижения pH раствора и, следовательно, прочности фиксации хрома в структуре смектита;

5 - изучение изменения сорбции хрома на глинистых минералах при повышении температуры.

В качестве сорбентов использовались глинистые фракции голубой нежелезистой монтмориллонитовой глины и глинистого прожилка серовато-желтого цвета из волконскоитсодержащих песчаников, взятого близко от поверхности "волконскоитового дерева". Монтмориллонитовая глина представлена практически мономинеральным Na-монтмориллонитом с первым межплоскостным расстоянием в 12 Å и незначительной (до 5 %) примесью хлорита и гидрослюда. Образец глины с Ефимятского проявления волконскоита представляет собой смесь глинистых минералов: монтмориллонита, хлорита (вероятно, аутигенного), гидрослюда.

Сорбция хрома на монтмориллоните изучалась в присутствии ионов Fe^{2+} , $FeOON$ и ГК. В последних трех экспериментах в системе поддерживалась температура 100°C.

Из результатов проведенных экспериментов (Табл.1) можно сделать

следующие выводы:

1 - сорбция хрома на монтмориллонитовой глине при комнатных условиях достигает значительных величин (12-18 мг/г);

2 - сорбция увеличивается почти на 50 %, если в системе присутствуют ионы

Таблица 1

Общее количество сорбированного и фиксированного хрома на глинах (мг Cr на 1г глины).

№ опыта	Сорбированный хром, мг/г	Фиксированный хром, мг/г	Десорбированный хром, %	Состав сорбента	d_{060} , Å	d_{001} , Å
13	12,230	10,601	13	монтмориллонит	1.496	13,64
14	17,955	15,821	12	монтмориллонит + Fe^{2+}		13,81
15	12,295	10,805	12	монтмориллонит + ГК	1.496	13,85
16	17,637	15,787	10.5	монтмориллонит + $FeOON$ + ГК		13,68
17	9,602	6,617	31	ефимятская глина + $FeOON$ + ГК.		14,16
24	28,35			монтмориллонит	1.497	14,98
25	37,05			монтмориллонит + $FeOON$	1.496	14,78
26	34,59			монтмориллонит + $FeOON$ + ГК	1.496	14,40

Опыты 24-26 - t 100 С.

двухвалентного железа и гуминовые кислоты совместно с $FeOON$;

3 - хром прочно фиксируется в структуре монтмориллонита, входя, по-видимому, в межслоевые позиции структуры, при этом значительно увеличивается первое межплоскостное расстояние монтмориллонита, а параметр элементарной ячейки b остается практически неизменным;

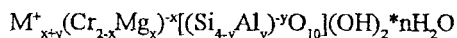
4 - сорбция хрома на монтмориллоните увеличивается в большей степени при повышении температуры, как и величина первого межплоскостного расстояния монтмориллонита в проведенных опытах;

5 - хром десорбируется из волконскоита в незначительных количествах как при понижении, так и при повышении pH;

6 - однако, при обычных условиях даже в присутствии ГК и окисного или закисного железа количество сорбированного на глинистых минералах хрома не достигает его содержания в волконскоите.

КОНСТИТУЦИЯ ВОЛКОНСКОИТА

С точки зрения принятой сегодня кристаллохимической номенклатуры волконсконит относится к хромосодержащим диоктаэдрическим смектитам Бриндли (Crystal structures, 1980) отмечает, что название "волконсконит" используется, только если Cr является преобладающим октаэдрическим катионом, при этом содержание Cr_2O_3 достигает примерно 15 вес.%. Обобщенная кристаллохимическая формула волконсконита имеет следующий вид:



где M - межслоевые катионы Ca, Mg, K.

На основании наших исследований можно сделать следующие выводы:

1 - волконсконит с содержанием хрома до 20-22% является диоктаэдрическим смектитом, где Cr и Fe^{3+} заполняют октаэдрическую сетку; диоктаэдрический характер структуры волконсконита подтверждается результатами рентгеновской дифрактометрии, мессбауэровской и ИК-спектроскопии;

2 - некорректность некоторых эмпирических структурных формул минерала, рассчитанных на основе силикатного анализа, можно объяснить вкладом, который вносят в валовый состав минерала многочисленные включения, в частности, железосодержащие; сопоставление данных силикатного анализа и мессбауэровской спектроскопии позволяет отнести закисное железо в волконсконите на счет этих включений;

3 - волконскониту с высоким содержанием хрома присуща неоднородность микроструктуры, которая отмечается как при микроскопическом изучении минерала, так и другими видами анализа;

4 - содержание $Cr_2O_3 \sim 20-22$ вес.%, по-видимому, является предельным для заполнения хромом октаэдрических позиций в структуре волконсконита;

5 - избыточная концентрация хрома (выше 20 - 22 % Cr_2O_3) при образовании волконсконита ведет к фазовому разупорядочению системы и отжиманию нестехиометрической составляющей в отдельную фазу;

6 - поскольку нами не обнаружено каких-либо отдельных хромосодержащих включений в высокохромистом волконсконите, то можно предположить, что аномально высокие (до 30 %) содержания окиси хрома в некоторых образцах волконсконита, скорее всего, обусловлены концентрацией избыточного хрома не только в октаэдрических позициях структуры минерала, но и в межслоевых позициях отдельной смектитовой фазы (в смешаннолойном смектит-вермикулитовом образовании), что подтверждается сравнительно низким содержанием в данных образцах магнезия, вытесняемого хромом из межслоевых позиций. Таким образом, в волконсконите с высоким содержанием хрома присутствует несколько фаз различного состава.

ГЕНЕЗИС ВОЛКОНСКОИТА

Формирование волконскоита является результатом сложного и многостадийного процесса преобразования пород продуктивной толщи; учитывая все вышеизложенное, можно представить его следующим образом.

1. Первично захороненная в пермских палеорусловых отложениях древесина и органический материал подвергались интенсивной переработке и разложению при активном влиянии микробиальной деятельности.

2. Вмещающие песчаники и конгломераты, в которых заключены остатки древесины, подстилаются коричневато-бурыми плотными алевролитами и аргиллитами, являющимися хорошим водоупором. Грунтовые растворы, в процессе своего формирования продвигаясь по песчаникам с рассеянной хромовой минерализацией, обогащаются, наряду с другими элементами, хромом. Движение вод происходит по поверхности водоупорных аргиллитов и алевролитов.

3. На ранних стадиях диагенеза могло происходить замещение части захороненной древесины опалом при миграции и осаждении истинных растворов кремнезема, поскольку, по мнению Ф.В.Чухрова, коллоидный кремнезем не может проникать через стенки растительных клеток (Чухров, 1955). Ф.В.Чухров считает причиной осаждения кремнезема изменение реакции минерализованных растворов со щелочной на кислую, что вызвано органическими кислотами, образующимися при разложении фенольной группы лигнина древесины.

4. При активном влиянии микробиальной деятельности на участках с захороненным и перерабатываемым микроорганизмами органическим веществом происходит формирование геля Si-Cr состава. Вероятно, в это же время могло происходить образование биогенных железосодержащих включений, которые в рассеянном виде присутствуют в окремненной и замещенной волконскоитом древесине.

5. На участках, обогащенных древесной органикой, происходит восстановление избыточной части водорастворимого Cr(VI) до Cr(III) при помощи бактериальной редукции и при участии производных лигнина древесины с осаждением нерастворимых соединений хрома примерного состава Cr(OH)₃, которые в дальнейшем могли оставаться в массе волконскоита в виде включений или фиксироваться в межслоевых промежутках минерала и создавать повышенные (до 30 вес.%) концентрации хрома в минерале.

6. Раскristализация исходного Si-Cr геля привела к образованию смектитового минерала с высоким, (около 20 вес.%) содержанием октаэдрического хрома, который восстанавливался из растворимого состояния как при помощи Fe²⁺, так и в результате жизнедеятельности бактерий. Из-за

неоднородности состава исходного геля в процессе его раскристаллизации в пределах одного микрокристаллита могли образоваться смектитовые фазы с различным содержанием хрома.

7. Биогенные железосодержащие включения в волконскоите являлись элементом, фиксирующим хром за счет образования стабильной электронно-упорядоченной Fe-Cr системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований автором сделаны следующие выводы:

1. Волконскоитсодержащие породы Западного Приуралья в значительной степени обогащены хромом. Содержание его в продуктивных породах и волконскоитах уменьшается по мере удаления от Урала, а также от верхних частей разреза проявлений волконскоита к нижним.

2. Хром концентрируется преимущественно в глинистой составляющей продуктивных пород (глинистом цементе песчаников, глинистых прослоях и реликтах древесины);

3. Вариации содержания хрома в волконскоитовых телах оказались значительно шире, чем это предполагалось ранее. Нами впервые обнаружены волконскоиты с необычно высоким содержанием хрома (~ 30 вес.%). Таким образом, его содержание в исследованных нами образцах волконскоита меняется от 15 до 30 вес. % Cr_2O_3 .

4. Неоднородность волконскоита выявляется как на макро-, так и на микроуровне. Высокохромистый волконскоит, представляет собой смесь двух (или нескольких) фаз, что на микроуровне отражается в закономерном чередовании разноокрашенных участков минерала, по-видимому, характеризующихся различным содержанием хрома;

5. Собственно волконскоит является диоктаэдрическим минералом с октаэдрическими позициями, заполненными хромом и железом; предельное содержание хрома в октаэдрах может достигать 20-22 вес.%;

6. Избыточный хром, по-видимому, входит в межслоевые позиции структуры смектитового минерала, увеличивая параметр элементарной ячейки c (или образует смешаннослойную фазу смектит-вермикулитового типа), либо обособляется в структуре волконскоита в виде тонкорассеянных несиликатных включений (предположительно $Cr(OH)_3$), осаждаемая производными лигнина древесины и создавая повышенные концентрации хрома (около 30% Cr_2O_3).

7. Зеленые и черные (ожелезненные) разновидности волконскоита несколько отличаются по своим физико-химическим свойствам, что находит отражение в появлении дополнительных полос поглощения на ИК-спектрах, изменении формы

15А рефлекса на рентгенограммах, дополнительных эндотермических эффектов на дериватограммах черных разностей.

8. Подтверждается существование промежуточных минералов ряда смектит-волконскоит с относительно низкими содержаниями хрома, а также нонтронит-волконскоит, где Cr и Fe взаимозамещают друг друга в октаэдрических позициях минерала.

9. Выявлено предположительно биогенное происхождение железосодержащих включений, рассеянных в структуре "волконскоитового дерева". Предполагается, что именно железоорганические соединения способствовали фиксации хрома в волконскоите.

10. Биохемогенное происхождение волконскоитовых тел выявляется при изучении микроструктуры волконскоита; оно подтверждается наличием впервые обнаруженных нами в волконскоите наноструктур, отождествляемых со скоплениями fossilizированных бактерий.

11. Помимо биогенных нами выделены следующие микроструктуры волконскоита:

- а) структура раскристаллизованного геля;
- б) микроглобулярная структура, характерная для черной разности;
- в) пластинчато-глобулярная структура, где характерной особенностью которой являются изогнутые края отдельных пластинок;
- г) игольчатая структура волконскоита, образующегося по окремненной древесине (встречающаяся довольно редко).

12. Проведенные эксперименты по сорбции хрома на монтмориллоните в присутствии гуминовых кислот, FeOОН и Fe²⁺ позволили установить, что при наличии в составе сорбента Fe²⁺ и гуминовых кислот количество сорбированного хрома возрастает почти на 50% (с 12 до 18 мг/г), а при повышении температуры величина сорбированного хрома может достигать ~ 35 мг/г.

13. Хром довольно прочно фиксируется в структуре смектита при обычных условиях, входя, по-видимому, в межслоевые позиции минерала и увеличивая соответственно параметр элементарной ячейки с.

14. Сорбционного механизма недостаточно для объяснения вхождения хрома в октаэдрические позиции слоистых силикатов в значительных количествах, что имеет место в волконскоите. Образование волконскоита, вероятно, происходило при раскристаллизации исходного Cr-Si геля при активной микробиальной деятельности, выразившейся в преобразовании исходного органического материала и редукции хрома в системе.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Рентгенодифракционное исследование волконскоитов // XII Коми республиканская молодежная научная конференция: Мат. конф. - Сыктывкар, 1994. - С. 92.

2. Особенности разноокрашенных волконскоитов из проявлений Пермской и Кировской областей // III научная конференция "Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента": Мат. конф. - Сыктывкар, 1994. - С. 53-54.

3. Минералогическое исследование волконскоитов из Пермской и Кировской областей // XIII Международное совещание по рентгенографии минерального сырья: Тез. докл. - Белгород, 1995. - С. 32.

4. Закономерности распределения элементов в "волконскоитовом дереве" / IV научная конференция "Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента": Мат. конф. - Сыктывкар, 1995. - С. 53.

5. Минералогическое исследование волконскоитов // М-лы 9^а молодежной научной конференции "Геология Балтийского щита и других докембрийских областей России". - Апатиты, 1995. - С. 118-124.

6. Фитморфозы волконскоита: проблема избирательной концентрации хрома // II Межд. семинар "Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия": Тез. докл. - Сыктывкар, 1996. - С. 61.

7. Особенности концентрации хрома в волконскоитоносной толще Западного Приуралья // V научная конференция "Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента": Мат. конф. - Сыктывкар, 1996. - С. 100-101.

8. Волконскоит Западного Приуралья. Сыктывкар, 1996. 31 с.

9. Волконскоиты из верхнепермских отложений Пермской и Кировской областей // Сыктывкарский минералогический сборник № 23. - Сыктывкар, 1996. - С. 56-61. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 90).

10. Хром в волконскоитовой толще Западного Приуралья // III Межд. Конф. "Новые идеи в науках о Земле": Тез. докл. Т. 2. - Москва, 1997. - С. 117.

11. Минералогия волконскоита // Тр. Межд. минер. семинара "Структура и эволюция минерального мира". - Сыктывкар, 1997. - С. 87.

12. Минералогия и кристаллохимия волконскоитов Западного Приуралья // Межд. конф. "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов": Тез. докл. - Казань, 1997. - С. 41-42.

13. Минералогия волконскоита и волконскоитоносной толщи // I Межд. науч. симпозиум "Молодежь и проблемы геологии": Тез. докл. - Томск, 1997. - С. 89.

14. Кристаллохимические особенности фитморфоз волконскоита //

Нац. кристаллохимическая конф.: Тез. докл. Ч. 1. - Черноголовка. 1998. - С. 153.

15. Закономерности формирования волконскоита при преобразовании захороненной органики // 9 съезд МО РАН "Мин. об-во и мин. наука на пороге 21 века": Тез. докл. - С.-Петербург. 1999. - С. 252.

16. Закономерности распределения хрома в волконскоитоносной толще Западного Приуралья // М-лы конф. "Геология Западного Урала на пороге XXI века". - Пермь. 1999. - С. 135-137.

17. "Поиск гнезд волконскоита лобопытен и вместе приятен..." // Вестник Ин-та геологии КНЦ УрО РАН. № 7. - Сыктывкар. 1999. - С. 5-6.

18. Mineralogy of Various Volkonskoites from West Ural // Mat. 5th Int. Congr. Appl. Miner. - Warsaw. 1996. - P. 95.

19. Mineralogy of Various Volkonskoites from West Ural // Proc. 5th Int. Congr. Appl. Miner. - Warsaw. 1996. - P. 239-244.

20. Volkonskoites from West Ural: Problem of Chromium Concentration // Abstr. Conf. Europ. Clay Groups Assoc. EUROCLAY'99. - Krakow. 1999. - P. 131-132.