

## АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СОЛЕЙ

© 2019 г. И. И. Чайковский<sup>а,\*</sup>, Е. В. Чайковская<sup>а,\*\*</sup>, О. В. Коротченкова<sup>а,\*\*\*</sup>,  
Е. П. Чиркова<sup>а,\*\*\*\*</sup>, Т. А. Уткина<sup>а,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>а</sup> Горный институт Уральского отделения Российской академии наук  
Россия, 614007 Пермь, ул. Сибирская, 78а

e-mail: \* ilya@mi-perm.ru; \*\* chai.elena@mail.ru; \*\*\* korotchenkova@mi-perm.ru;  
\*\*\*\* zaitseva\_59@mail.ru; \*\*\*\*\* tatyanaak89@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.2017 г.

После доработки 20.11.2017 г.

Принята к публикации 11.01.2018 г.

В соляной и надсолевых толщах Верхнекамского месторождения солей установлены новообразованные оксиды титана и циркон. Предполагается, что они связаны с разложением глинистого материала и высвобождением коллоидного гидроксида титана и циркония на стадиях диагенеза, катагенеза и гипергенеза за счет сульфатредукции и кислой среды, которая вызвана радиационным окислением Fe<sup>2+</sup> сильвина и карналлита. Анатаз формируется как в надсолевых толщах, так и в соляной, а рутил — только в нижней части соляной. Такое распределение может быть связано как с увеличением степени катагенетического преобразования соляных пород с глубиной, так и с составом сосуществующих сульфатного или хлоридного рассолов соответственно. Для анатаза типичны существенно пинакоидальные кристаллы, которые в карналлитовой зоне, характеризующейся наиболее кислым составом рассолов, сменяются дипирамидальными. Для рутила зафиксированы три типа двойников, образование которых обусловлено ростом на тонкодисперсном агрегате дегидратированного коллоида гидроксида титана. Установленные в оксидах титана примеси V, Cr, Zr (Al, Si, Fe) отражают геохимическую специализацию областей сноса алюмосиликатного материала.

**Ключевые слова:** рутил, анатаз, циркон, сульфатредукция, Верхнекамское месторождение солей  
**DOI:** 10.31857/S0016-7525642182-194

В соляной и надсолевых толщах Верхнекамского месторождения калийных и магниевых солей, кроме кластогенных зерен рутила, ильменита и циркона, зафиксировано более двадцати мест находок новообразованных минералов титана и одно — циркония. Пространственное положение данных фаз позволяет предполагать их неоднократное формирование на стадиях диагенеза, катагенеза и гипергенеза и рассматривать не в качестве экзотических образований, а, скорее, типоморфных, несмотря на то, что содержание титана в соляных породах значительно меньше, чем его среднее содержание в осадочных. В настоящей работе охарактеризованы три типа встреченных обособлений оксидов титана: землистые названы тонкодисперсными агрегатами без принадлежности к минеральному виду, кристаллы дипирамидального и пинакоидального габитуса отнесены к анатазу, а игольчатые (изредка с различимыми гранями призмы) —

к рутилу. Циркон зафиксирован только в виде дипирамидальных кристаллов.

### ОБЩАЯ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Верхнекамское месторождение солей кунгурского возраста (иренский горизонт), локализованное в Соликамской впадине Предуралья, представляет собой залежь (140×41×0.4 км), состоящую из четырех толщ. Подстилающая каменная соль (в среднем до 330 м) сложена практически мономинеральными галитами с рассеянной вкрапленностью (первые проценты) ангидрита, доломита и глинистого материала. Многими исследователями отмечено, что вниз по разрезу степень перекристаллизации (шпатизации) каменной соли увеличивается, что может быть связано с проявлением катагенеза. Эти изме-

нения связаны с миграцией вод мобилизованных из газовой-жидких включений, межзерновых рассолов и дегидратирующихся глинистых прослоев в результате складкообразования (соскладчатый катагенез). Выше залегают сильвинитовая (в среднем до 18 м) и карналлитовая (в среднем до 54 м) толщи, сложенные пластами сильвинитов и карналлититов, чередующихся с каменной солью. В качестве примеси (3–10%) присутствует карбонатный (доломит, магнезит), глинистый и сульфатный (ангидритовый) материал. Количество последнего уменьшается от сильвинитовой зоны к карналлитовой. Покровная каменная соль (в среднем до 20 м) содержит незначительную примесь доломита, магнезита, ангидрита и глинистого материала. Соляная залежь залегает субгоризонтально и, несмотря на внутрисолевую складчатость, весьма выдержана по простиранию. Исключение составляют зоны тектонических нарушений, которые в настоящей статье не освещаются.

Надсолевой разрез представлен породами соляно-мергельной (до 120 м), терригенно-карбонатной (около 100 м) и пестроцветной (0–80 м) толщ. Соляно-мергельная сложена в нижней части мергелями, иногда доломитовыми, с маломощными слоями каменной соли, которые выше по разрезу «сменяются» гипсовыми. На поднятиях, где, начиная с плиоцена, активно происходит подземное выщелачивание кровли соляной залежи, в основании толщи накапливается нерастворимый остаток — так называемая гипсово-глинистая шляпа (кепрок). Терригенно-карбонатная толща сложена известняками с подчиненным количеством мергелей и песчаников. Гипс, главным образом в виде конкреций и прожилок, присутствует в незначительном (первые %) количестве. Пестроцветная толща состоит из песчаников, алевролитов и аргиллитов.

В настоящее время водоносными являются только надсолевые толщи, в которых сверху вниз выделяют три гидрохимических фации: гидрокарбонатно-кальциевую, сульфатно-кальциевую и хлоридно-натриевую (рассольный горизонт). В самой соляной толще, являющейся водоупором, жидкая фаза сохранилась в виде внутри- и межзерновых включений, реже в виде локальных скоплений метаморфизованных седиментационных рассолов, приуроченных к глинистым прослоям и находящимся в равновесии с составом вмещающих солей. Надсолевые воды — в целом нейтральные и слабощелочные за счет наличия в породах карбонатной составляющей, а соляные — слабокислые и кис-

лые, вероятно, за счет радиационного окисления изоморфного  $Fe^{2+}$  в карналлите и меньшей мере сильвине, идущего по реакции  $2FeCl_2 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 4HCl + H_2 \uparrow$  (Савченко, 1958).

В соляной и надсолевых толщах присутствует органическое вещество (ОВ), которое в целом претерпело низкую степень преобразования. В его составе диагностированы углеводороды (алифатические, нафтоновые, ароматические) и гетеросоединения (O-, Hal-, S-, N-содержащие, полиэлементные). Их основным продуцентом являлся морской планктон и высшая растительность (Бачурин и др., 2015). Предполагается, что часть ОВ могла поступать в составе элизионных флюидных потоков из нижележащих (девонских и пермских) нефтеносных толщ.

В соляной и надсолевой толщах Верхнекамского месторождения установлено проявление трех минералообразующих процессов, сопровождавшихся сульфатредукцией (Чайковский и др., 2015). На стадии диагенеза в солях формируется рассеянная вкрапленность сульфидов (пирит, халькопирит, сфалерит и др.). С соскладчатым (катагенез) перераспределением рассолов внутри соляной толщи связываются зоны перекристаллизации солей и выщелачивания хлоридов магния и калия с образованием акцессорного пирротина, серы, Fe-сфалерита, галенита, акантита, марказита, пирита и др. Гипергенная сульфатредукция с образованием сероводородных вод проявляется и в настоящее время в кровле соляной толщи за счет взаимодействия с атмосферными осадками. Здесь формируются сера, пирит, халькопирит, Cd-сфалерит, хоулит и др.

Растворимость солей, присутствие в соляной залежи ОВ, сульфатов и продуктов радиационного окисления приводит к тому, что любое появление вод или их миграция способствует проявлению минералообразующих процессов. Источником литофильных, сидерофильных и халькофильных элементов является терригенный алевропелитовый материал (так называемые галопелиты), который представлен главным образом глинистыми минералами (иллит, хлориты, смектиты), содержащими в среднем около 0.3 мас.% Ti. Кроме них, зафиксированы алевролитовые зерна кварца, полевых шпатов, ильменита, титаномагнетита, рутила, циркона, которые, однако, не несут признаков химической коррозии (Чиркова, Чайковский, 2012). Как алевропелитовый материал, так и сидерофильно-халькофильная специализация малых элементов связываются с поступлением материала

с разрушающегося уральского складчатого пояса. По данным ICP-MS, в нерастворимом остатке солей содержание исследуемых литофильных элементов в сульфатно-карбонатном материале (Zr 0.32–17.63 Ti 7.22–648.50 г/т) значительно меньше, чем в алевропелитовом (Zr 44.09–107.57 Ti 1798.71–3814.40 г/т), что говорит о последнем как о главном источнике этих металлов.

Общая характеристика распределения титана, алевропелитового материала, органического вещества и состава рассолов по разрезу Верхнекамского месторождения приведены ниже (табл. 1).

### ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АУТИГЕННЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА ПО РАЗРЕЗУ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Исследование отдельных штуфов, нерастворимого в воде остатка солей, а также шлихового концентрата, полученного при промывке слабосвязанных надсолевых пород из керна скважин Быгельско-Троицкого (скв. 1110), Половдовского (скв. 40 и 704/1), Южно-Соликамского (скв. 635/1, 635/2) и Романовского (скв. 2001, 2002) участков, позволило зафиксировать более двадцати мест находок новообразованных мине-

ралов титана по всему разрезу Верхнекамского месторождения.

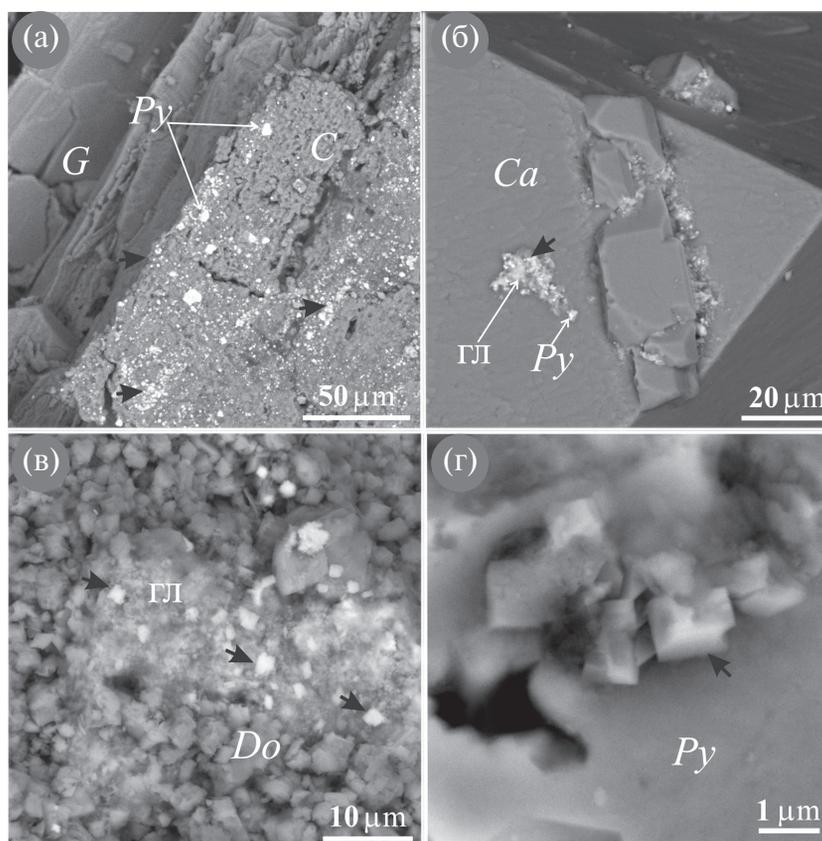
В терригенно-карбонатной толще оксиды титана отмечены в виде тонкодисперсных (0.2–1 мкм) выделений неправильной формы на поверхности пирит-халцедоновой псевдоморфозы (рис. 1а), развивающейся по прожилку гипса в глинистых известняках (скв. 2002, 119.2 м).

В верхней части соляно-мергельной толщи (рис. 1б–г), представленной мергелями с прослоями гипса, наряду с тонкодисперсными (0.5 мкм) выделениями оксида титана в глинистой примазке на поверхности зерен доломита зафиксированы кристаллы (0.7–2.5 мкм) анатаза пинакоидального габитуса (скв. 704/1, 156.6–157.7 м; скв. 2002, 189.6 м). В нижней части толщи, на месте частично или полностью выщелоченных инфильтрационными водами прослоев каменной соли, а также в кепроке, сформированном на месте покровной каменной соли и пород карналлитовой зоны, количество анатаза особенно велико (рис. 2). Он образует различимые под стереомикроскопом золотистые оторочки на зернах гипса, реже доломита (скв. 704/1, 172.3–172.5 м; скв. 635/2, 177.2–177.5, скв. 2002, 200.2 м; скв. 40, 93.2–101.3 м). Кристаллы анатаза (0.5–3 мкм) ассоциируют с агрегатами скелетного пирита и идиоморфными

**Таблица 1.** Общая геохимическая характеристика надсолевых и соляных толщ Верхнекамского месторождения\*

Толщи в разрезе месторождения	Содержание			Сосуществующие водные растворы			
	Ti, мас.%	Алевропелитового материала, мас.%	Битумоидов, мг/кг	Минерализация, г/дм <sup>3</sup>	pH	Содержание Cl, г/дм <sup>3</sup>	Содержание SO <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>
Терригенно-карбонатная	0.003–0.51	9.56–96.32	44–64	0.07–1.4	7–8.8	0.001–0.03	0.01–0.9
Соляно-мергельная	0.001–0.44	4.23–92.55	96–1750	0.08–8	6.7–7.9	0.01–3.3	0.55–1.6
Покровная каменная соль	0.00n – 0.n	0.0n–n	18–30	-	-	-	-
Карналлитовая	0.005–0.12	0.05–2.3	13–231	405–411	4.7–5.9	273–279	0.02–0.05
Сильвинитовая	0.008–0.02	0.01–1.8	16–45	384–396	5.6–6.1	238–257	0.01–0.21
Подстилаящая каменная соль	0.005–0.18	0.07–0.7	33–910	317–325	5.3–6.9	188–194	3.7–4.0

\* — Содержание титана определено методом плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS) для надсолевых пород и химическим анализом нерастворимого в воде остатка солей; алевропелитовый материал — рентгенофазовым анализом, битумоиды — хлороформенной и спиртобензольной экстракцией (материалы лаборатории геоэкологии горнодобывающих регионов ГИ УрО РАН), состав рассолов и водных вытяжек — химическим анализом (материалы ПАО «Уралкалий»).



**Рис. 1.** Форма проявления титановых фаз (показаны стрелками) в терригенно-карбонатной (а) и верхней части соляно-мергельной толщ (б–г): а — оксид титана и зерна пирита (*Py*) на поверхности псевдоморфозы халцедона (*C*) по жилку гипса (*G*); б — выделения пирита и оксида титана в глине (гл) на поверхности кристалла кальцита (*Ca*); в, г — пинакоидальные индивиды анатаза в глине на поверхности доломитового (*Do*) агрегата (в) и на поверхности кристалла пирита (г).

головками, ориентированы в направлении замещаемого зерна гипса или доломита. Одиночные индивиды образованы гранями дипирамиды ( $\pm$ пинакоид), а в шестоватых агрегатах — нередко вытянуты вдоль оси второго порядка вплоть до псевдоромбической призмы.

В покровной каменной соли оксид титана (рис. 3а), сопоставляемый с анатазом (2 мкм), отмечен в виде пинакоидально-призматического вроска в кристалле бората ряда эрикаит-чемберсит (скв. 704/1, 188–188.2 м).

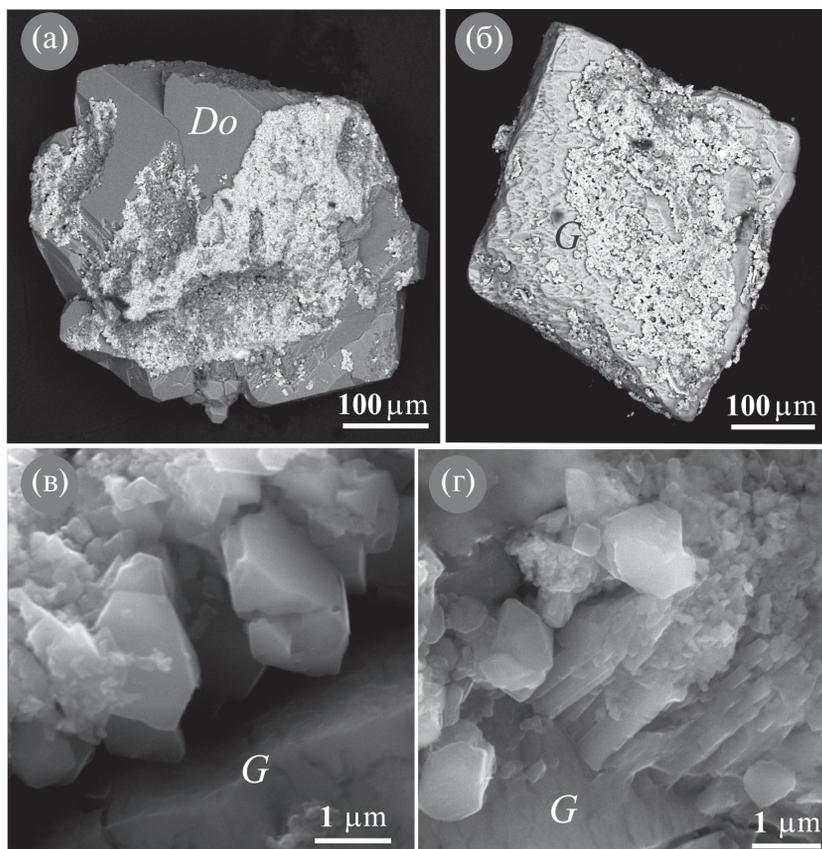
В карналлитовой зоне (рис. 3б–е) отмечены многочисленные дипирамидальные индивиды анатаза (2–5 мкм) на поверхности частиц галопелитового материала, кристаллах каолинита, калиевого полевого шпата, доломита и вторичного кальцита (скв. 704/1, 204.4–204.6, 238.6–238.8, 246.8–249.4, 253.5–256.3 м; скв. 2001, 247 м). На пелитоморфном глинисто-кальцитовом агрегате зафиксирована гидроксидная железисто-титанистая пленка (Ti — 47.19–49.92 мас.%, Fe — 35.9–32.42, O — 16.91–17.65), на фоне ко-

торой выделяются зерна (0.1–0.2 мкм) неправильной формы более высокотитанистой (Ti — 30.20–34.50, Fe — 1.54–5.75, O — 59.76–68.26) и высокожелезистой фаз (Ti — 3.93, Fe — 59.59, O — 36.49).

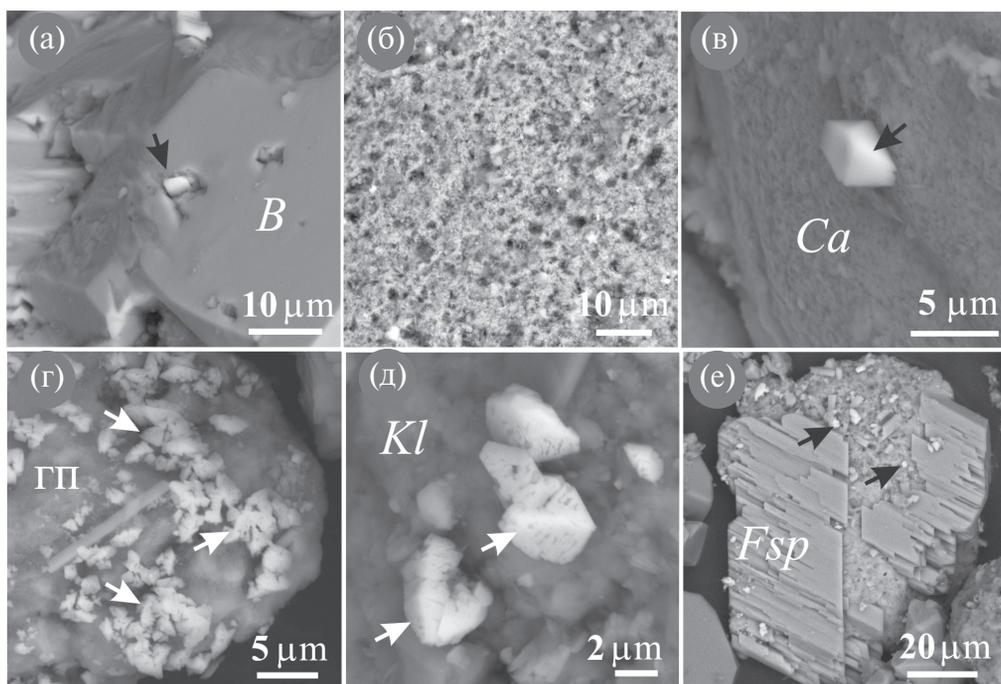
В сильвинитовой зоне находки оксидов титана единичны (рис. 4а). Они отмечены на границе зерна доломита и галопелитового материала в виде тонкодисперсной (0,3 мкм) каймы, на которую нарастают игольчатые индивиды рутила длиной до 3.5 мкм (скв. 704/1, 305.6–305.8 м).

В подстилающей каменной соли анатаз встречен в верхней и средней частях. В первой (рис. 4б–г) он зафиксирован в виде дипирамидально-пинакоидальных кристаллов (2–25 мкм) в сростании с доломитом и в составе пирит-доломит-кальцитовой псевдоморфозы по ангидриту (скв. 704/1, 343.1–345.6 м). В этом же интервале отмечены иголки рутила (2 мкм) на кристаллах кварца (скв. 704/1, 351.6–351.9 м).

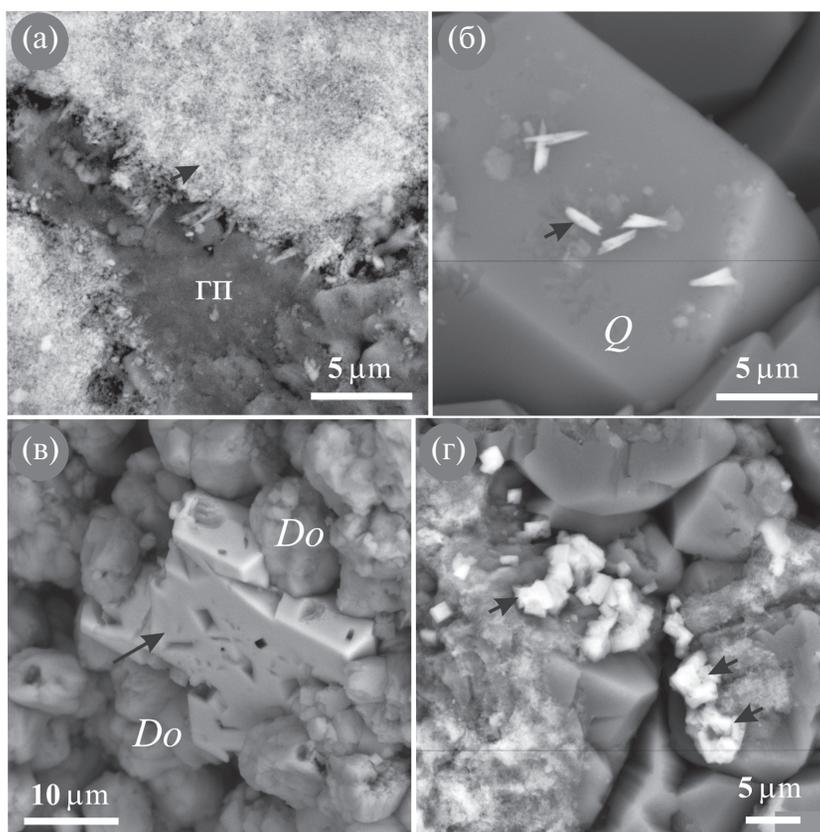
В средней части подстилающей каменной соли (рис. 5) на поверхности частиц углистого



**Рис. 2.** Кристаллы анатаза из нижней части соляно-мергельной толщи: а, б — оторочки на кристаллах доломита (*Do*) и гипса (*G*); в, г — оторочки, сложенные нормальными (в) и вытянутыми вдоль оси второго порядка (г) кристаллами, на поверхности индивидов гипса.



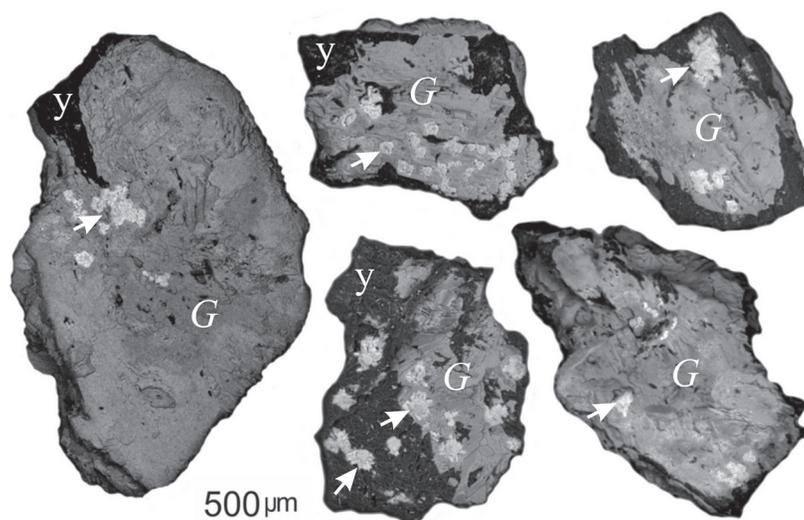
**Рис. 3.** Оксиды титана (показаны стрелками) из покровной каменной соли (а) и карналлитовой зоны (б–е): а — пинакоидальный вrostок анатаза в борате (*B*) ряда эрикайт–чемберсит; б — тонкодисперсная «сыпь» оксида титана на галопелите (гп); в–е — дипирамидальные кристаллы на поверхности вторичного кальцита (*Ca*), галопелита (гп), каолинита (*Kl*) и калиевого полевого шпата (*Fsp*).



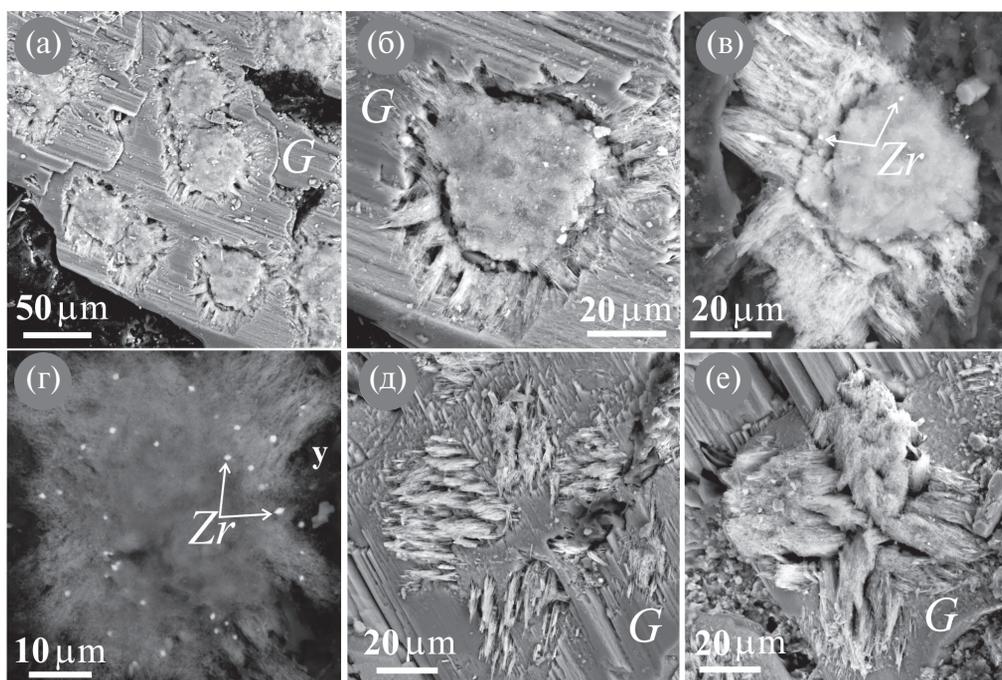
**Рис. 4.** Оксиды титана (показаны стрелками) из сильвинитовой зоны (а) и верхней части подстилающей каменной соли (б–г): а — тонкодисперсный оксид титана с иглами рутила на галопелите (гп); б — рутил на кварце (Q); в — анатаз на доломите (Do); г — анатаз на пирит-доломит-кальцитовой псевдоморфозе по ангидриту.

детрита в ассоциации с оторочкой гипса зафиксированы многочисленные зональные агрегаты (до 80 мкм) оксидов титана (скв. 704/1, 385.5–385.6 м). В центре таких образований находится сгусток рыхлого, вероятно, спутан-

но-волокнистого строения (рис. 6), где сечение индивидов составляет менее 1 нм. Он обрамляется пучками игольчатых индивидов толщиной 0.01–0.2 мкм, которые образуют плоские шести- и четырехлучевую звезды, а также трехмерную



**Рис. 5.** Агрегаты оксидов титана (показаны стрелками) на поверхности частиц углистого детрита (у), частично покрытых гипсовой оторочкой (G), из средней части подстилающей каменной соли.



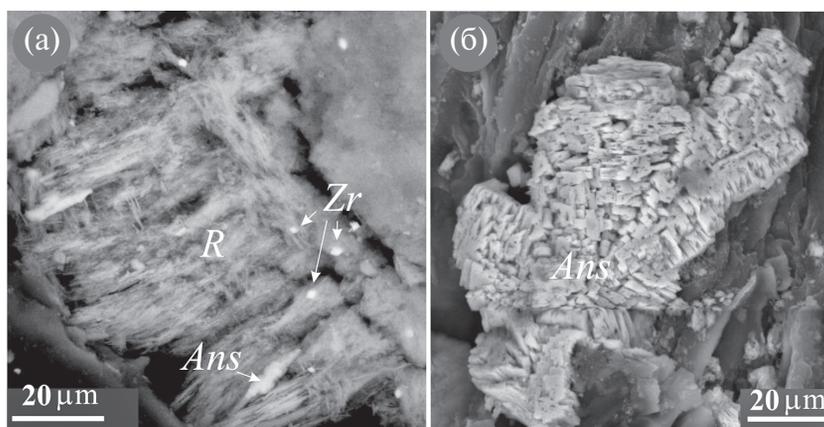
**Рис. 6.** Зональные агрегаты оксидов титана, состоящие из тонкодисперсного рыхлого ядра, обросшего иглами рутила в виде шестилучевой (а, б), четырехлучевой (в, г) и восьмилучевой (д, е) звезды. *G* — гипс, *y* — углистый детрит, *Zr* — циркон.

восьмилучевую звезду, что позволяет отнести их к рутилу. На некоторых иглах рутила зафиксированы дипирамидальные кристаллы циркона (0.3–1 мкм). Среди волокон рутила отмечены и веретенообразные дипирамидальные кристаллы (с сечением до 2 мкм), а также сложные агрегаты (60 мкм) с радиально-лучистым строением, образованные блочными призматически-пинакоидальными субиндивидами (рис. 7). Они отнесены к анатазу, который, зарождаясь эпитаксически на отдельных иглах рутила, полностью обрастал его агрегаты.

В нижней части подстилающей каменной соли (скв. 1110, 538.6–544.6 м) зафиксирован только рутил (5–8 мкм) на поверхности новообразованных кальцита и альбита (рис. 8).

#### МИНЕРАЛЫ-СПУТНИКИ И ПРИМЕСИ В ОКСИДАХ ТИТАНА

Самыми распространенными спутниками оксидов титана (табл. 2) являются терригенный пелитоморфный материал и продукты его аутигенного преобразования (кварц, халцедон, кали-



**Рис. 7.** Индивиды и агрегаты анатаза из средней части подстилающей каменной соли: а — веретенообразные индивиды (*Ans*) среди иглонок рутила (*R*) и микрокристаллов циркона (*Zr*); б — блочные агрегаты анатаза, обросшие шестилучевой агрегат рутила.

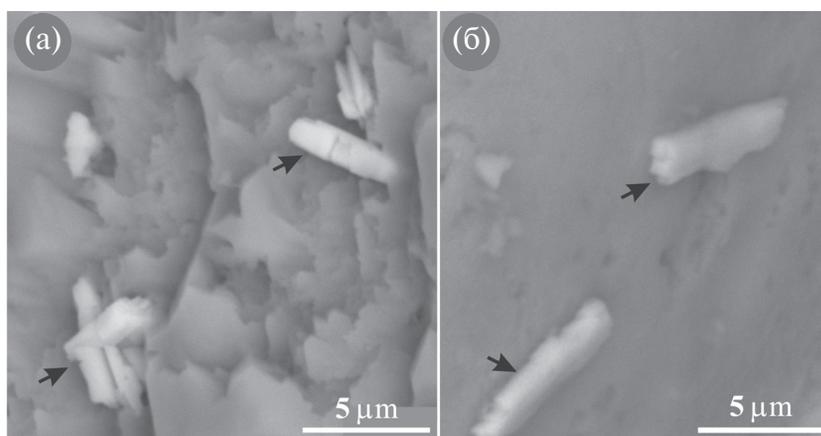


Рис. 8. Кристаллы рутила (показаны стрелками) из средней части подстилающей каменной соли на регенерированном альбите (а) и вторичном кальците (б).

Таблица 2. Ассоциирующие минералы и примеси в титановых фазах

Толщи*	Тонкодисперсный TiO <sub>2</sub>		Анализ		Рутил	
	ассоциация	примеси	ассоциация	примеси	ассоциация	примеси
ТКТ	Гипс, халцедон пирит, глина	Al, Si, Fe	-	-	-	-
СМТ <sub>2</sub>	Глина, доломит	Al, Si, Fe	Глина, доломит, пирит	Al, Si, V, Fe	-	-
СМТ <sub>1</sub>	Глина, доломит, гипс, пирит, кварц	Al, Si, Fe	Глина, доломит, гипс, пирит, кварц	Al, Si, Fe; Al, Si, Fe, V; Al, Si, Fe, V, Zr	-	-
ПКС	-	-	Глина, борат	Al, Si, Fe	-	-
КЗ	Глина, кальцит	Al, Si, Fe	Доломит, кальцит, кварц, калишпат, каолинит, глина, магнезит	Al, Si, Fe; Al, Si, Fe, Zr; Al, Si, Fe, V, Zr	-	-
СЗ	Глина, доломит	Al, Si, Fe	-	-	Глина, доломит	Al, Si, Fe
ПдКС <sub>3</sub>	-	-	Доломит	Si, V, Fe	Глина, доломит	Al, Si, Fe, V
ПдКС <sub>2</sub>	Углефицир. детрит, гипс	Al, Si	Углефицир. детрит, гипс	Al, Si, V, Cr, Fe, Zr	Углефицир. детрит, гипс	Al, Si
ПдКС <sub>1</sub>	-	-	-	-	Альбит, халцедон, гипс, кальцит, глина, пирит	Al, Si, V, Zr; Al, Si, Fe, V, Zr

\* – ТКТ и СМТ – терригенно-карбонатная и соляно-мергельная надсолевые толщи соликамской свиты уфимского яруса; ПКС, КЗ, СЗ и ПдКС – покровная каменная соль, карналлитовая и сильвинитовая толщи, подстилающая каменная соль березниковской свиты кунгурского яруса. (-) – не обнаружено.

евый полевой шпат, каолинит). Для надсолевых толщ весьма характерен и пирит.

Более 70 анализов титанистых фаз, выполненных на неровной поверхности и поэтому расцениваемых как полуколичественные, позволили выявить довольно устойчивый набор химических примесей в оксидах титана. Самыми распространенными являются алюминий (до 2.16 мас.%), железо (до 2.2) и кремний (до 2.45), что может быть связано с наличием механической примеси глинистого материала. Предполагается, что изоморфными могут быть ванадий (до 1.37 мас.%), хром (до 0.37) и цирконий (до 2.82). Отмечено, что количество примесных элементов в минералах уменьшается вверх по разрезу, причем в совместных агрегатах анатаз всегда богаче тонкодисперсного агрегата и рутила.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### Источники титана и циркония

В соляной толще Верхнекамского месторождения к настоящему времени не выявлено ни магматических тел, ни минеральных образований, которые могли бы быть связаны с проявлением эндогенных процессов. Таким образом, источником титана мог выступать только собственный материал, находящийся в условиях, близких к гипергенным. Согласно Б.Б. Полюнову и Л.Б. Тумилович (1936), в условиях коры выветривания наиболее легко разрушаются титаносиликаты, титанаты кальция и соли комплексных кислот. Более устойчивыми являются ильменит и кристаллические формы двуокиси титана.

Редкая встречаемость и отсутствие признаков коррозии на обломочных зернах циркона и оксидов титана в соляной залежи позволяют говорить о том, что роль данных минералов в качестве источника металлов аутигенного минералообразования незначительна. Присутствие в соляной толще новообразованных минералов (кварц, кристобалит, калиевый полевой шпат, анальцит, алюмофосфаты, минералы группы гидроталькита, ректорит, иллит, каолинит, тунисит, лесюкит, гиббсит) (Аполлонов и др., 1975; Чайковский, Чайковская, 2015; Чайковский, Коротченкова, 2016) дают основание считать, что титан и цирконий в солях Верхнекамского месторождения высвобождались при разложении пелитового, главным образом глинистого, материала.

Титан и цирконий относятся к одной подгруппе таблицы Д.И. Менделеева и их химиче-

ское поведение в геологических процессах сходное. Содержание этих элементов используется для оценки степени гидролизного изменения алюмосиликатного материала (Мигдисов, 1960). Переход данных малоподвижных металлов в растворимое состояние свидетельствует о значительной трансформации исходного субстрата. Практически постоянное присутствие сульфидов дает основание предположить, что разложение алюмосиликатов связано не с выветриванием, а с сульфатредукцией (Чиркова, Чайковский, 2012) и кислой средой. Роль последней была доказана экспериментально (Коноваленко, Нестерович, 1952). Сульфатредукция и кислотное выщелачивание вызывают экстракцию металлов из кристаллической структуры глинистых минералов и их разложение с образованием свободных гидроксидов.

Формирование гидроксида титана, типичного для коры выветривания (Полюнов, Тумилович, 1936), тонкодисперсная (0.1–25 мкм) форма выделения новообразованных оксидов и маловероятный гидротермальный синтез, который проходит при температуре 300–600 °С (Matthews, 1976), позволяют говорить о том, что растворимое соединение титана могло формироваться по механизму, аналогичному золь-гель-технологии, включающей в себя гидролиз исходных соединений с образованием золя, а затем геля  $TiO_2 \cdot nH_2O$ . Свидетельством возможности подобного механизма могут служить широко распространенные в виде ступков тонкодисперсные агрегаты  $TiO_2$ , сохранившиеся пленки железисто-титанистого гидроксида на поверхности пелитоморфного глинисто-кальцитового агрегата в карналитовой зоне, а также рыхлые (дегидратированные) ядра двойниковых агрегатов рутила в подстилающей каменной соли. Образование последних на поверхности углистого детрита согласуется с экспериментальными данными (Domingos et al., 2009), согласно которым агрегация коллоидных наночастиц  $TiO_2$  возрастает в присутствии органических (фульвиновой и др.) кислот, выделяемых при трансформации растительных остатков.

### Причины формирования различных полиморфных модификаций $TiO_2$

В целом картина распределения минералов титана по разрезу выглядит следующим образом (рис. 9). Тонкодисперсные агрегаты отмечены по всему разрезу, кроме нижней части подстилающей каменной соли. Схожее распространение характерно и для анатаза. Рутил и циркон зафиксированы только в нижней части соляной толщи.

ТКТ	Тонкодисперсный TiO <sub>2</sub>	Анатаз	ГГШ (6)	Рутил
(1)	0.2-1 мкм			
СМТ (1)	0.5 мкм	0.7-2.5 мкм		
(1)	0.5 мкм			
ПКС (1)		2 мкм	0.5-3 мкм	
КЗ				
(5)	0.1-0.2 мкм	2-5 мкм		
СЗ				
(1)	0.3 мкм			3.5 мкм
ПдКС				
(3)		2-25 мкм		2-3 мкм
(1)	0.5 мкм	8-35 мкм		80 мкм
(1)				8 мкм

**Рис. 9.** Характер распределения оксидов титана по разрезу Верхнекамского месторождения и их размеры (мкм). Обозначения: ТКТ и СМТ — терригенно-карбонатная и соляно-мергельная надсолевые толщи соликамской свиты уфимского яруса; ПКС, КЗ, СЗ и ПдКС — покровная каменная соль, карналлитовая и сильвинитовая толщи, подстилающая каменная соль березниковской свиты кунгурского яруса; ГГШ — гипсово-глинистая шляпа. В скобках указано число находок.

Там же отмечены наиболее крупные кристаллы анатаза и рутила. Наблюдаемое увеличение размера кристаллов и смена анатаза рутилом вниз по разрезу, где степень перекристаллизованности галититов увеличивается из-за проявления катагенеза, согласуются с представлениями о том, что анатаз является более низкотемпературной и менее устойчивой модификацией TiO<sub>2</sub>, чем обладающий меньшим молекулярным объемом рутил (Полынов, Тумилович, 1936; Горбачев и др., 1964; Matthews, 1976).

Вероятно, такое распределение по разрезу может быть связано не только с предполагаемым ростом температуры с глубиной в процессе литификации и катагенеза соляной залежи. Так, А.В. Памфилова и Е.Г. Иваничева (1939) определили, что в солянокислых растворах из колло-

идной гидроокиси титана кристаллизуются рутил и анатаз, а наличие в растворе сульфат- или фосфат-иона приводит к кристаллизации только анатаза. Различие получаемых продуктов в зависимости от используемых кислот лежит в основе современного промышленного получения рутильного или анатазного пигмента титановых белил.

Обзор современных экспериментальных данных и технологий показал (Hanaor, Sorrell, 2011), что на фазовый переход анатаза в рутил могут влиять и другие элементы. Так Ba, Sr, Ca, TR, Al, Zr, Si, Nb, P, Mg, F, NH<sup>4+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> выступают в качестве ингибиторов и блокируют этот переход, а O, Li, B, Na, K, Fe, Ni, Mn, Cr, Co, Cu, Zn, Cd и Sn — активизируют (промоутеры). О влиянии Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на устойчивость рутила писал также Н.В. Белов (1954). Эти данные позволяют предполагать, что свою лепту в устойчивость анатаза могут вносить как компоненты минералообразующей среды (Ca, Mg, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), так и примеси (Al, Zr, Si). Для рутила такими элементами могут быть O, Na, K, Fe, Cr. Однако фиксируемый в исследуемых фазах практически одинаковый набор примесей (Al, Si, V, Cr, Fe, Zr в анатазе и Al, Si, V, Fe, Zr в рутиле) отражает не столько их влияние на фазовую устойчивость оксидов титана, сколько геохимическую специализацию исходного алюмосиликатного материала. Более высокие содержания примесей в анатазе по сравнению с рутилом могут являться результатом кристаллизации первого из «загрязненного» включениями тонкодисперсного коллоидного агрегата, а второго (с более компактной кристаллической решеткой) — за счет трансформации первого, идущей с очищением от примесей.

Таким образом, образование в надсолевой толще только анатаза, а в соляной — анатаза и рутила может быть связано с существенно сульфатным составом растворов в первой и хлоридной специализацией рассолов во второй.

**Причины вариации морфологии кристаллов анатаза**

Для анатаза верхней и нижней частей разреза характерно преобладание существенно пинакоидального габитуса. Зафиксированные в средней части подстилающей каменной соли вытянутые веретенообразные кристаллы, образованные гранями призмы и пирамиды, могут быть обусловлены эпитаксиальным обрастанием отдельных иголок рутила. На этом фоне выбивается карналлитовая зона, для которой характерны исключительно дипирамидальные кристаллы.

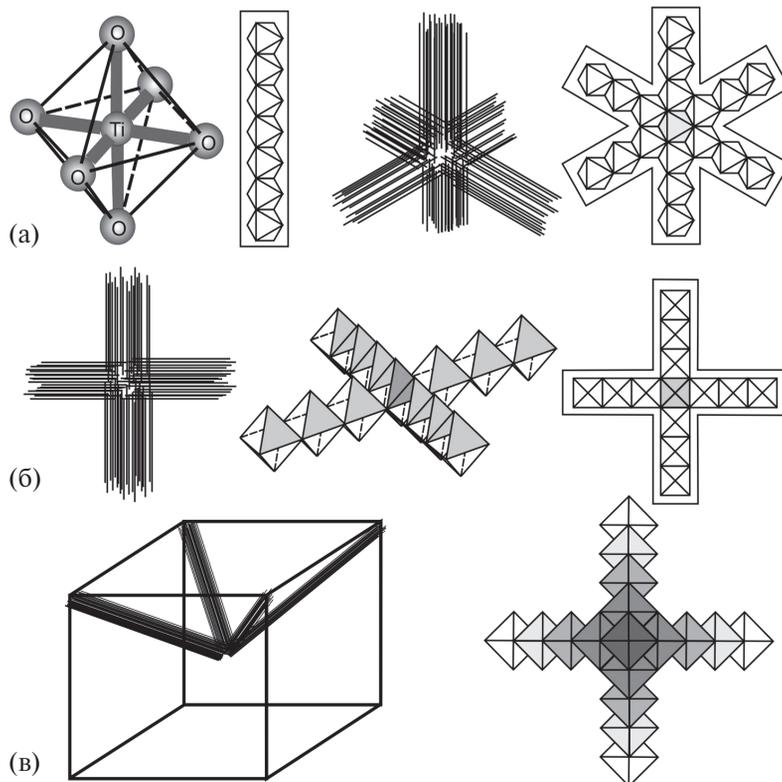
Кристаллическая структура анатаза такова, что вдоль грани дипирамиды локализованы электроны, а вдоль пинакоида — дырки (кислородные вакансии). Такая анизотропия приводит к тому, что в кислых условиях кристаллы приобретают дипирамидальный габитус, а в щелочных — призматически-пинакоидальный (Murakami et al., 2009). Встречаемость дипирамидальных индивидов в карналлитовой зоне, характеризующейся наиболее кислым составом маточных рассолов ( $\text{pH}=4.7\text{--}5.9$ ), находится в соответствии с данными представлениями.

Фиксируемые в остаточной гипсово-глинистой шляпе дипирамидальные кристаллы анатаза, скорее всего, не наследовались от исходного карналлитового субстрата, а формировались в относительно кислых условиях, обусловленных активным проявлением сульфатредукции. Это подтверждается как наличием анатазовых каймы замещения непосредственно на гипсе и доломите, так и содержанием сероводорода в рассолах этой зоны. Осаждение анатаза на растворяющихся зернах сульфатов и карбонатов могло быть обусловлено попадающими в раствор компонентами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), обеспечивающими его устойчивость.

### Природа двойников рутила

Для рутила зафиксированы три различных типа звездчатых агрегатов, указывающих на их двойниковую природу. Н.В. Беловым (1954) было показано, что в кристаллической структуре рутила каждый ион титана окружен шестью ионами кислорода, образующими почти правильный октаэдр. Октаэдры соединяются ребрами и располагаются в виде прямолинейных колонок, что и обуславливает призматический габитус кристаллов. Соединение октаэдров, лежащих в одной плоскости ребрами, и определяет возможность формирования широко распространенных коленчатых двойников, циклических шестерников и сагенитовых агрегатов, где индивиды срастаются под углом близким к  $120^\circ$  ( $54$  и  $65^\circ$ ). Такова природа и эпитактических нарастаний рутила на гранях гематита, ильменита, магнетита, хлоритов и слюд.

На двойниковых агрегатах верхнекамского рутила кроме плоской шестилучевой звезды отмечаются также прямой крест и трехмерная восьмилучевая звезда, что позволяет предполагать более широкие возможности двойникова-ния структур типа рутила, чем считалось ранее (Белов, 1954) (рис. 10). Вероятно, затравкой для



**Рис. 10.** Структурные мотивы кристаллов рутила и соответствующие им типы двойникова-ния в солях Верхнекамского месторождения: а — октаэдр  $\text{TiO}_6$ , цепочка октаэдров и их «коленчатое» двойникова-ние по Н.В. Белову (1954); б — двойникова-ние крестом; в — двойникова-ние трехмерной восьмилучевой звездой.

них являются рыхлые сгустки дегидратированного гидроксида титана, в которых находятся многочисленные зародыши в различном структурном взаимоотношении, что по (Краснова, Петров, 1997) является благоприятной средой для двойникования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование оксидов титана на Верхнекамском месторождении происходило неоднократно. На стадии диагенеза соляной толщи и последовавшим за этим радиоактивным распадом, сопровождавшимся раскислением рассолов и разложением алевропелитового материала, образовались тонкодисперсные агрегаты  $TiO_2$  и кристаллы устойчивого при низких температурах анатаза. Для него характерен пинакоидальный габитус и только в карналлитовой толще, характеризующейся наиболее кислыми растворами, — дипирамидальный.

В процессе катагенеза, интенсивность которого убывает вверх по разрезу, в средней и нижней частях соляной толщи формируются кристаллы рутила, вероятно, за счет собирательной перекристаллизации тонкодисперсных агрегатов  $TiO_2$  и анатаза. Многочисленные находки рутила связаны с локальными скоплениями углефицированного детрита, разложение которого способствовало высвобождению органических кислот и интенсивному осаждению коллоидной гидроокиси титана и циркония. Дегидратация и перекристаллизация сформировавшихся сгустков привели к формированию агрегатов рутила, циркона и более позднего эпитактически нарастающего анатаза. Обезвоженное рыхлое ядро выступило в качестве затравки для различных типов двойниковых агрегатов рутила.

С плиоцена по настоящее время в надсолевой части происходит подземное выщелачивание, наиболее активно проявленное на поднятиях. Формирование оксидов титана здесь связано с растворением гипса и сульфатным составом вод. В терригенно-карбонатной и соляно-мергельной толщах тонкодисперсные агрегаты и редкие кристаллы анатаза приурочены к пирит-халцедоновым псевдоморфозам по прожилкам гипса или выделениям пирита. В гипсово-глинистой шляпе, где встречаемость анатаза самая высокая, он образует корочки замещения на кристаллах гипса и доломита. Предполагается, что образование анатазной фазы может быть связано не только с присутствием сульфат-иона, но и с высвобождающимися за счет растворения

доломита ионами  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$ , являющимися его «стабилизаторами».

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00046.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аполлонов В.Н., Барсанов Г.П., Блинов В.А. (1975) О полевом шпате галопелитов Верхнекамского месторождения. *ДАН СССР* **225**, 908–910.
- Бачурин Б.А., Хохрякова Е.С., Одинцова Т.А. (2015) Органическое вещество галогенных формаций как индикатор постседиментационных преобразований. *Эволюция осадочных процессов в истории Земли: материалы 8-го Всеросс. литол. совещ. М: РГУ* **1**, 210–213.
- Белов Н. В. (1954) Очерки по структурной минералогии. Рутил–анатаз–брукит–ильменит–гематит–колумбит. *Минералогический сб. Львовского геолог. об-ва* (8), 13–40.
- Горбачев Б.Ф., Власов В.В., Ситдииков Б.С. (1964) Об особенностях формирования аутигенного анатаза в зоне катагенеза. *Литология и полезные ископаемые* **5**, 105–108.
- Коваленко П.Н., Нестерович В.Н. (1952) Определение начала осаждения гидроокисей металлов методом полярографии и определение произведения растворимости гидроокисей титана и алюминия. *Украинский химический журнал* **18**(6), 635–640.
- Краснова Н.И., Петров Т.Г. (1997) Генезис минеральных видов и агрегатов. СПб.: Невский курьер. 288 с.
- Мигдисов А.А. (1960) О соотношении титана и алюминия в осадочных породах. *Геохимия* (2), 149–163.
- Панфилова А.В., Иваничева Е.Г. (1939) К химии титана. О полиморфных структурах двуокиси титана. *Журн. орг. химии* **9**(19), 10–21.
- Полынов Б.Б., Тумилович Л.Б. (1936) Титан в коре выветривания. Акад. В.И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности. М.: Изд-во АН СССР, 608 с.
- Савченко В.П. (1958) Об образовании свободного водорода в земной коре, обусловленном восстановительным действием продуктов радиоактивного превращения изотопов. *Геохимия* (1), 14–21.
- Чайковский И.И., Калинина Т.А., Коротченкова О.В., Чиркова Е.П. (2015) 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, 201–206.
- Чайковский И.И., Чайковская Е.В. (2015) Бишофит, кристобалит и мейкснерит Верхнекамского месторождения солей. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении* (18), 133–144.

- Чайковский И.И., Коротченкова О.В. (2016) Новые хлор- и алюминийсодержащие минералы Верхнекамского месторождения солей. *Вестник Пермского университета. Геология* (2), 6–13.
- Чиркова Е.П., Чайковский И.И. (2012) О роли сульфат-редукции в минералообразовании на Верхнекамском месторождении солей. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении* (15), 79–84.
- Domingos R.F., Tufenkji N, Wilkinson K.I. (2009) Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of a fulvic acid. *Environ Sci. Technol.* **43**(5), 1282–1286.
- Hanaor D. A.H., Sorrell C.C. (2011) Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* (46), 855–874.
- Matthews A. (1976) The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions. *Am. Mineral.* (61), 419–424.
- Murakami N., Kurihara Yu., Tsubota T., Ohno T. (2009) Shape-controlled anatase titanium(IV) oxide particles prepared by hydrothermal treatment of peroxy titanate in the presence of polyvinyl alcohol. *J. Phys. Chem.* (113), 3062–3069.

## AUTHIGENIC MINERALS OF TITANIUM AND ZIRCONIUM OF THE VERKHNEKAMSKOYE SALT DEPOSIT

I. I. Chaikovskiy<sup>a,\*</sup>, E. V. Chaikovskaya<sup>a,\*\*</sup>, O. V. Korotchenkova<sup>a,\*\*\*</sup>,  
E. P. Chirkova<sup>a,\*\*\*\*</sup>, T. A. Utkina<sup>a,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Mining Institute Ural Branch Russian Academy of Sciences, 614007 Perm, Sibirskaya str., 78a  
e-mail: \* ilya@mi-perm.ru; \*\* chai.elena@mail.ru; \*\*\* korotchenkova@mi-perm.ru;  
\*\*\*\* zaitseva\_59@mail.ru; \*\*\*\*\* tatyanaak89@mail.ru

Received: 05.10.2017

Received version received: 20.11.2017

Accepted: 11.01.2018

Newly formed titanium oxides and zircons have been identified in the salt and suprasalt of the Verkhnekamskoye Salt Deposit. These features have been associated with the hydrolysis of clay material and the release of colloidal titanium and zirconium hydroxide during diagenesis, catagenesis, and hypergenesis. This is made possible by sulfate reduction and the acidic environment, which are caused by the radiation–oxidation of Fe<sup>2+</sup> from sylvite and carnallite. Anatase is formed both in the suprasalt and salt measures and, only in the lower part of the salt measures, in the rutile. Such a distribution can be associated both with an increase in the degree of catagenetic transformation of salt rocks with depth and with the composition of coexisting sulfate or chloride brines. A typical form of anatase crystals is pinacoid, but this is replaced by a dipyrarnidal structure in the carnallite zone, which is the location of the most acidic brine. Three types of twins were recorded for rutile, the formation of which is attributable to the growth of a dehydrated colloid of titanium hydroxide on a finely dispersed aggregate. The impurities V, Cr, and Zr (Al, Si, and Fe) established in the titanium oxides reflect the geochemical specialization of the aluminosilicate terrigenous material sources.

**Keywords:** mineralogy, petrology, geochemistry, planet, experiment, melt, fluid, crystal, meteorite

(For citation: Chaikovskiy I.I., Chaikovskaya E.V., Korotchenkova O.V., Chirkova E.P., Utkina T.A. Authigenic Minerals of Titanium and Zirconium of the Verkhnekamskoye Salt Deposit. *Geokhimiya*. 2019;64(2): 182–194. DOI: 10.31857/S0016-7525642182-194)